

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

# HYDROLYSE DE POLYLACTIDES ET DE MÉLANGES DE POLYLACTIDE/POLYMÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

Thèse de doctorat  
Spécialité : génie chimique

Edwin RODRIGUEZ

Jury : Prof. Michel HUNEAULT (directeur de recherche)  
Prof. Bernard MARCOS (co-directeur de recherche)  
Prof. Nathalie FAUCHEUX  
Prof. Frej MIGHRI  
Prof. Jocelyn VEILLEUX



*À mon Père<sup>†</sup>*

# RÉSUMÉ

Les polylactides (PLA) sont une famille de polymères biodégradables et biocompatibles de la famille des polyesters aliphatiques. Lorsque le PLA est dans un milieu humide et à une température excédant le 60°C, il se dépolymérise rapidement par hydrolyse, étape préalable à la biodégradation du PLA. Le PLA est utilisé dans le domaine biomédical et dans la fabrication de nombreux produits destinés, entre autres, à l'usage alimentaire tels que des emballages, des ustensiles et de la vaisselle jetable. Cependant, quand des applications à longue durée de vie sont visées, sa dégradation peut devenir une propriété non désirable. À cet égard, le mélanger avec un autre polymère est une des alternatives les plus simples et peu coûteuses afin de limiter cette dégradation. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), un polymère thermoplastique et biocompatible avec de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, est un candidat potentiel. Ce travail de recherche, divisé en deux étapes, consiste en l'étude de l'hydrolyse du PLA puis celle des mélanges PLA/PMMA aux températures supérieures à leur température de transition vitreuse, cela en milieu neutre, en milieu alcalin et, en certains cas, en milieu acide.

La première étape de ce travail comprend l'étude de l'hydrolyse du PLA en fonction de sa capacité à cristalliser ainsi que de la température et de l'acidité du milieu d'hydrolyse en phase aqueuse. Pour l'effet de composition, deux PLA commerciaux qui différaient dans leurs ratios de compositions d'énantiomères *L*- et *D*- ont été sélectionnés. Le premier de ces PLA avait la capacité de cristalliser jusqu'à un taux d'environ 40% alors que le second était complètement amorphe. L'hydrolyse a été effectuée dans l'eau distillée (pH égal à 5.3) à 60, 70 et 80 °C pour évaluer l'effet de la température. Ensuite, les PLA ont été soumis à l'hydrolyse en milieu acide (pH égal à 1) et alcalin (pH égal à 12) à une température constante de 70°C afin d'évaluer l'effet de l'acidité et l'alcalinité du milieu. L'hydrolyse a été réalisée en suivant l'évolution de la perte de masse, du pourcentage d'eau absorbée, de l'évolution de la distribution de masse molaire et finalement de la température de fusion et du changement d'enthalpie qui y est associé. Les résultats ont montré que l'hydrolyse en milieu acide et neutre procède par un mécanisme d'érosion massique (i.e. érosion dans le cœur de l'échantillon) tandis qu'en milieu alcalin, l'hydrolyse du PLA suit principalement un mécanisme d'érosion surfacique. La cinétique de l'hydrolyse a été modélisée avec succès à l'aide d'un modèle exponentiel à deux étapes qui prend en compte chaque étape du mécanisme d'érosion. Indépendamment de leur composition énantiomérique et même si tous les échantillons étaient amorphes au début des essais, ils ont cristallisé rapidement durant l'hydrolyse.

Dans une deuxième étape, l'hydrolyse des mélanges PLA/PMMA a été étudiée. L'ajout du PMMA avait pour but de ralentir la progression de l'hydrolyse puisque ce matériau est un polymère d'addition insensible à l'hydrolyse. Les mélanges préparés par extrusion ont été soumis à l'hydrolyse en milieu neutre et en milieu alcalin à 80°C durant 30 et 5 jours, respectivement. Le milieu acide n'a pas été utilisé, car, dans la première étape du travail, le comportement en hydrolyse y a été trouvé similaire à celui en milieu neutre. Les résultats montrent que le PMMA n'a aucune influence sur le développement de la cristallinité durant l'hydrolyse car le PLA a cristallisé rapidement dans les deux milieux. La réduction de la masse molaire durant l'hydrolyse a causé une réduction de la température et de l'enthalpie de fusion du PLA. La présence du PMMA a fortement amélioré l'intégrité structurale des mélanges. À cet effet, une teneur aussi faible que 5% de PMMA retardait significativement



la fragmentation des échantillons par comparaison au PLA pur. Néanmoins, le PMMA n'a eu aucune influence sur la diffusion de l'eau dans la matrice polymérique. De plus, la présence du PMMA n'a joué aucun rôle sur la cinétique de l'hydrolyse du PLA lorsque le mécanisme en cause était l'érosion massique (i.e. milieu neutre). Par contre, en milieu alcalin, où le mécanisme d'érosion surfacique est prédominant, la perte de masse et la cinétique de l'hydrolyse ont été fortement ralenties par la présence du PMMA. L'enlèvement sélectif du PLA durant l'hydrolyse a laissé une structure poreuse interconnectée d'échelle nanométrique qui n'avait été observée auparavant.

**Mots clés :** PLA, PMMA, hydrolyse du PLA, mélange PLA/PMMA, polyesters, cinétique d'hydrolyse.

# REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier fortement mon directeur de recherche, le prof. Michel Huneault, plus qu'un directeur vous êtes un grand ami. Sans vous, ce projet n'aurait jamais été accompli. Merci pour l'opportunité de travailler à vos côtés, pour votre coaching et surtout pour votre côté humain. Merci pour votre patience et vos encouragements malgré tous les inconvénients apparus dans la route. Un gros merci au chef du Team Huneault. Un million de Gracias, Michel.*

*À mon co-directeur de recherche, le prof. Bernard Marcos pour votre support académique, vos suggestions et corrections toujours à temps et efficaces. Gracias Bernard.*

*Un gros merci à notre assistant de recherche et ami personnel, Shant Shanbikian, pour toute votre aide au niveau de la recherche et pour votre soutien amical. Vous avez été toujours présent dans toutes les étapes tant personnelles qu'académiques. Toujours prêt à aider et à donner votre support professionnel aux membres du Team Huneault. ¡Gracias Amigo!*

*Au niveau de l'aide technique, je tiens à remercier nos stagiaires Miguel Almasy et Karel Lacasse pour votre précieuse aide durant la réalisation des expériences au laboratoire. Je tiens à remercier spécialement l'équipe technique de notre département : Isabelle Arsenault, Valérie Larouche, Stéphane Guay et Serge Gagnon. En spécial à Isabelle et Valérie pour votre contribution technique dans l'utilisation du HPLC. Aux techniciens du CCM, Stéphane Gutierrez et Charles Bertrand, pour votre aide dans l'utilisation de la technique de SEM. À mon ami et collègue de groupe Thomas Mazerolles pour la prise des photos des échantillons hydrolysés. À vous tous : ¡Muchas Gracias!*

*Aux professeurs et chargés de cours qui m'ont donné l'opportunité de travailler à leurs côtés comme leur assistant d'enseignant : Michèle Heitz, Jocelyn Veilleux, Ryan Gosselin, Michel Huneault, Joël Sirois, Nadi Braidy. Marc Lebreux, Francis Lavoie, Samuel Mercier, Patrick Vermette, Denis Groleau, Nicolas Abatzoglou et Mathieu Muir. Un gros merci pour votre confiance.*

*À tous les étudiantes et étudiants à qui j'ai eu l'opportunité d'enseigner durant mon séjour au département de génie chimique et génie biotechnologique. Vous m'avez appris beaucoup et votre disposition à apprendre m'a toujours motivé à m'améliorer. Merci pour votre patience envers mon accent 'latino'.*

*À l'équipe de soutien de notre département : France Auclair, Louise Chapdelaine, Louise Carbonneau, Sylvie Lebrun et Benoît Coté. Merci pour toute votre disponibilité et votre inestimable aide. À vous tous, 'Muchas Gracias'.*

*À mes collègues de groupe de recherche et membres du Team Huneault : Mauricio, Thomas, Marc-André, Christian, Amirjalal, Sajjad, Mohamed et Arianne, pour votre amitié et votre soutien. Au groupe d'amis et collègues, pour les pauses café et les moments de décroche : David, Iulian et Jean-Baptiste.*

*À mes amis 'vénétois'. À mon ancienne propriétaire Céline Couture. À toute ma famille dans la foi. À ma famille au pays et à ceux qui ont dû le quitter. A mis hermanos: Mariamne, Mirleth, Adaymar, Homar y Adianny: Gracias por su apoyo, oraciones y amor incondicional.*

*À ma conjointe, Julie, meilleure amie et partenaire de route pour toute ta compréhension durant ces deux dernières années de mes études doctorales. Merci pour ton soutien et ton amour inconditionnel. À mes enfants : ma fille Maria José et mes beaux-enfants : Marie-Laurence et Esteban. Merci pour votre amour. Je vous aime de tout mon cœur.*

*À Celui qui me garde, à l'Immense, à l'Invisible, au Tout Puisant. Merci et Gracias*

# TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>i</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>iii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES .....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTE DE FIGURES .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTE DE TABLEAUX.....</b>	<b>ix</b>
<b>LEXIQUE.....</b>	<b>x</b>
<b>LISTE D'ACRONYMES .....</b>	<b>xi</b>
<b>CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
1.1 MISE EN CONTEXTE.....	1
1.2 HYPOTHÈSE ET FORMULATION DES QUESTION DE RECHERCHE .....	3
1.3 OBJECTIFS DE LA RECHERCHE .....	4
1.4 CONTRIBUTIONS ORIGINALES .....	5
1.5 PLAN DU DOCUMENT .....	6
<b>CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>9</b>
2.1 LES PLA .....	9
2.1.1 <i>La structure chimique des PLA</i> .....	9
2.1.2 <i>Propriétés du PLA</i> .....	11
2.2 HYDROLYSE DU PLA .....	13
2.3 MODÈLES CINÉTIQUES DE L'HYDROLYSE DES PLA .....	21
2.3.1 <i>Réaction d'hydrolyse</i> .....	22
2.3.2 <i>Effet de la température dans les modèles cinétiques d'hydrolyse</i> .....	30
2.4 LES ESSAIS EXPÉRIMENTAUX D'HYDROLYSE DU PLA .....	32
2.4.1 <i>Hydrolyse in vitro</i> .....	32
2.4.2 <i>Hydrolyse in vivo</i> .....	33
2.4.3 <i>Hydrolyse en milieu acide et alcalin</i> .....	33
2.4.4 <i>Hydrolyse en compostage</i> .....	33
2.5 LE POLY(MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE), PMMA .....	34
2.5.1 <i>La structure chimique du PMMA</i> .....	34
2.5.2 <i>Propriétés du PMMA</i> .....	35
2.5.3 <i>Dégradation chimique du PMMA</i> .....	36
2.6 LE MÉLANGE PLA/PMMA .....	36
2.6.1 <i>Miscibilité des mélanges PLA/PMMA</i> .....	36
2.6.2 <i>Hydrolyse des mélanges PLA/PMMA</i> .....	39

<b>CHAPITRE 3</b>	<b>MÉTHODOLOGIE.....</b>	<b>43</b>
3.1	MATÉRIAUX ET PRÉPARATIONS DES ÉCHANTILLONS.....	43
3.1.1	<i>Matériaux</i> .....	43
3.1.2	<i>Séchage</i> .....	43
3.1.3	<i>Préparation des mélanges par extrusion</i> .....	44
3.1.4	<i>Moulage des échantillons</i> .....	45
3.2	LES ESSAIS D'HYDROLYSE.....	45
3.2.1	<i>Préparation du milieu d'hydrolyse</i> .....	45
3.2.2	<i>Les essais d'hydrolyse</i> .....	46
3.3	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION.....	47
3.3.1	<i>Perte de masse</i> .....	47
3.3.2	<i>L'eau absorbée</i> .....	47
3.3.3	<i>Masse molaire</i> .....	48
3.3.4	<i>Cristallinité</i> .....	49
3.3.5	<i>Micrographies des surfaces</i> .....	50
<b>CHAPITRE 4</b>	<b>HYDROLYSE DES POLYLACTIDES EN MILIEU AQUEUX ....</b>	<b>51</b>
4.2	HYDROLYSIS OF POLYLACTIDES IN AQUEOUS MEDIA .....	53
4.2.1	<i>Abstract</i> .....	53
4.2.2	<i>Introduction</i> .....	53
4.2.3	<i>Experimental</i> .....	57
4.2.4	<i>Results</i> .....	60
4.2.5	<i>Conclusions</i> .....	74
<b>CHAPITRE 5</b>	<b>HYDROLYSE DE MÉLANGES PLA/PMMA EN MILIEU NEUTRE ET EN MILIEU ALCALIN.....</b>	<b>77</b>
5.1	HYDROLYTIC STABILITY OF POLYLACTIDE AND POLY(METHYL METHACRYLATE) BLENDS .....	79
5.1.1	<i>Abstract</i> .....	79
5.1.2	<i>Introduction</i> .....	79
5.1.3	<i>Experimental</i> .....	84
5.1.4	<i>Results and Discussion</i> .....	87
5.1.5	<i>Conclusions</i> .....	109
5.1.6	<i>Acknowledgments</i> .....	109
<b>CHAPITRE 6</b>	<b>CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....</b>	<b>111</b>
<b>ANNEXE 1.</b>	<b>INFORMATION SUPPLÉMENTAIRE POUR LE CHAPITRE 4.....</b>	<b>115</b>
A.1.1	MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION EVOLUTION .....	115
A.1.2	HYDROLYSIS IN AN ALKALINE MEDIA .....	116

A.1.3	THERMAL PROPERTIES EVOLUTION .....	117
A.1.4	KINETIC ANALYSIS .....	118
<b>RÉFÉRENCES .....</b>		<b>121</b>

# LISTE DE FIGURES

Figure 2.1.	Structure chimique de l'acide <i>L</i> -lactique et de l'acide <i>D</i> -lactique. ....	9
Figure 2.2.	Les stéréo-isomères du lactide. ....	11
Figure 2.3.	Schéma de l'hydrolyse chimique du PLA.....	14
Figure 2.4.	Comportement typique de la masse molaire et de la perte de masse pendant l'hydrolyse du PLA. ....	15
Figure 2.5.	Illustration schématique des trois types d'érosion dans la dégradation hydrolytique du PLA.....	17
Figure 2.6.	Nombre d'érosion, $\varepsilon$ , en fonction du ratio ( $\lambda/D_{eff}$ ) et de l'épaisseur du polymère.....	18
Figure 2.7.	Représentation schématique du phénomène d'érosion massique avec autocatalyse. ....	19
Figure 2.8.	Courbes de biodégradation obtenues numériquement par Wang <i>et al.</i> .....	28
Figure 2.9.	Courbe de biodégradation pour une plate de longueur infinie .....	30
Figure 2.10.	Structures du MMA et du PMMA.....	34
Figure 2.11.	Représentation schématique de la tacticité du PMMA .....	35
Figure 2.12.	Résultats obtenus par Shirahase <i>et al.</i> durant l'hydrolyse des mélanges PLA/PMMA à 37°C en milieu alcalin.....	40
Figure 2.13.	Photos des films du mélange PLA/PMMA (90/10) hydrolysés en milieu alcalin.....	41
Figure 3.1.	Configuration des bis utilisés par l'unité d'extrusion, RK1-CP.....	44
Figure 3.2.	Schéma du montage expérimental pour les essais d'hydrolyse. ....	47
Figure 4.1.	Molecular weight distribution of PLA hydrolysed at 70°C. ....	60
Figure 4.2.	Number average molecular weight, weight loss and water uptake during PLA hydrolysis at pH = 5.4 at different temperatures. ....	62
Figure 4.3.	Number average molecular weight, weight loss and water uptake during PLA hydrolysis at 70°C in different media. ....	64
Figure 4.4.	SEM micrographs of cPLA sample surfaces before and after hydrolysis at 70°C.....	66
Figure 4.5.	SEM micrographs of cPLA fracture surface before and after hydrolysis at 70°C.....	67
Figure 4.6.	DSC thermograms of samples hydrolysed in neutral media at 70°C.....	68
Figure 4.7.	Enthalpy of fusion and melting point as a function of molecular weight to the neutral media at 60°C, 70°C and 80°C.....	70
Figure 4.8.	Plateau viscosity as a function of Molecular weight for hydrolysed PLA samples. ....	71

Figure 4.9.	Molecular weight ( $M_n$ ) data vs PLA hydrolysis time at 70°C in neutral media.....	72
Figure 5.1.	DSC first heating and cooling curves, for neat PLA, PLA/PMMA blends and neat PMMA before hydrolysis. ....	88
Figure 5.2.	Weight loss as a function of time of hydrolysis for neat PLA, neat PMMA and PLA/PMMA blends. ....	90
Figure 5.3.	Porosity as a function of weight loss during hydrolysis in neutral and alkaline media.. ....	92
Figure 5.4.	Molecular weight distribution (MWD) of selected samples in neutral medium:.....	94
Figure 5.5.	Evolution of PLA number average molecular weight ( $M_n$ ) in PLA/PMMA blends as a function of the hydrolysis time. ....	96
Figure 5.6.	DSC first heating curves for 50 wt% PMMA blends after hydrolysis at 80°C.....	98
Figure 5.7.	Evolution of thermal properties during hydrolysis at 80°C in both neutral and alkaline media.....	100
Figure 5.8.	Visual appearance of samples before and after selected periods in neutral medium at 80°C.....	101
Figure 5.9.	Visual appearance of samples before and after selected periods in alkaline medium at 80°C.....	102
Figure 5.10.	SEM surface micrographs of selected samples after 20 days of hydrolysis in neutral medium.....	104
Figure 5.11.	SEM surface micrographs of selected samples after hydrolysis in alkaline medium.....	105
Figure 5.12.	SEM micrographs of the bulk of selected samples after hydrolysis in neutral medium.....	106
Figure 5.13.	SEM micrographs of the bulk of selected samples after hydrolysis in alkaline medium. ....	107
Figure A.1.	Molecular weight distribution of PLA hydrolysed at 70°C .....	115
Figure A.2.	Number average molecular weight, weight loss and water uptake during PLA hydrolysis at 70°C at pH = 9 .....	116
Figure A.3.	Enthalpy of fusion and melting point as a function of molecular weight at 70°C in all media. ....	117
Figure A.4.	Molecular weight data vs PLA hydrolysis time. ....	118
Figure A.5.	Kinetic constants vs $1/(T-T_g)$ for aPLA and cPLA. ....	119
Figure A.6.	Molecular weight ( $M_n$ ) data vs PLA hydrolysis time at 70°C .....	120

# LISTE DE TABLEAUX

Tableau 2.1.	Des expériences de dégradation hydrolytique du PLA. ....	20
Tableau 3.1.	Milieux d'hydrolyse .....	46
Tableau 3.2.	Caractéristiques techniques des colonnes Resipore® .....	48
Tableau 3.3.	Conditions opératoires pour la détermination de la masse molaire par <i>GPC</i> . ....	49
Table 4.1.	Molecular characteristics of polylactides prior to hydrolysis. ....	58
Table 4.2.	Kinetic parameter of autocatalytic model for PLA hydrolysis in aqueous media. ....	73
Table 4.3.	<i>Vogel-Tamman-Fulcher</i> equation parameter's for PLA hydrolysis in aqueous media. ....	74
Table 4.4.	Kinetic constant of pseudo first-order model for PLA hydrolysis in various pH values at 70°C. ....	74
Table 5.1.	Thermal properties of PLA/PMMA blends after extrusion and prior hydrolysis. ....	89
Table 5.2.	Kinetic parameters of PLA hydrolysis in PLA/PMMA blends for both neutral and alkaline media at 80°C. ....	97



# LEXIQUE

Terme technique	Définition
Hydrolyse	En ce qui concerne les polylactides, dénote une réaction chimique au cours de laquelle il y a une rupture des liaisons esters par addition d'une molécule d'eau. Dans le cas d'une chaîne de PLA, l'hydrolyse résulte en deux chaînes de moindre taille ayant respectivement une terminaison d'acide carboxylique et un autre alcool au site de l'hydrolyse.
Érosion surfacique ( <i>surface erosion</i> )	C'est le mécanisme au cours duquel l'hydrolyse et la perte de masse provient de la surface. Ce mécanisme est favorisé si la vitesse de réaction est beaucoup plus grande que la diffusion de l'eau dans le polymère.
Érosion massique ( <i>bulk erosion</i> )	C'est le mécanisme au cours duquel l'hydrolyse et la perte de masse provient de l'ensemble de l'échantillon. Ce mécanisme est favorisé si la vitesse de réaction est plus lente que la diffusion de l'eau dans le polymère.
Érosion massique avec autocatalyse	Similaire à l'érosion massique mais les produits de l'hydrolyse ont un effet catalytique sur la réaction faisant que le cœur de l'échantillon se dégrade plus vite que le matériau proche de la surface.
Biosourcé	Matériau composé intégralement ou partiellement de polymères issus de la biomasse d'origine végétale ou animale.
Biodégradable	Matériau capable d'être décomposé, par l'action des microorganismes et dans une période de temps défini, sous forme d'eau, de dioxyde de carbone ou de méthane. La période de temps et les conditions de cette décomposition sont régulées par des tests standardisés. Ces derniers sont définis par des organismes internationaux de normalisation tels que, entre autres, la Société américaine pour les tests et les matériaux (L'ASTM) ou l'Institut allemand de normalisation (Le DIN).
Biocompatible	Matériau utilisé dans un dispositif médical et appelé à interagir de façon favorable (sans effet pathogène) avec les systèmes biologiques où il est appelé à fonctionner.
Biorésorbable	Matériau capable d'être absorbé et/ou assimilé par un organisme vivant.

# LISTE D'ACRONYMES

Acronyme	Définition
$\Delta H_m$	Enthalpie de fusion, $J \cdot g^{-1}$
aPLA	PLA biosourcé ayant généralement non cristallisable
cPLA	PLA biosourcé cristallisable
D-LA et L-LA	Énantiomère D- et L- de l'acide lactique (LA), respectivement
DP	Degré de polymérisation, <i>adimensionnelle</i>
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
GPC	Chromatographie d'exclusion stérique ( <i>Gel Permeation Chromatography</i> )
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
$k^0$	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrolyse d'ordre zéro, $mol \cdot L^{-1} \cdot jour^{-1}$
$k, k^I$	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrolyse de premier ordre, $jour^{-1}$
$k'$	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrolyse de deuxième ordre, $L \cdot mol^{-1} \cdot jour^{-1}$
$k''$	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrolyse de troisième ordre, $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot jour^{-1}$
$k_{1.5}^{II}$	Constante cinétique de vitesse de la réaction d'hydrolyse d'ordre 1.5, $L^{0.5} \cdot mol^{-0.5} \cdot jour^{-1}$
$k_{GT}$	Constante empirique de Gordon-Taylor, <i>adimensionnelle</i>
$K_{FF}$	Constante de Flory-Fox, $^{\circ}C \cdot g/mol$
$M_n$	Masse molaire moyenne en nombre, $g \cdot mol^{-1}$ ( <i>Number Average Molecular Weight</i> )
$M_w$	Masse molaire moyenne en poids, $g \cdot mol^{-1}$ ( <i>Weight Average Molecular Weight</i> ), $g \cdot mol^{-1}$
PBS	Solution tampon ( <i>Phosphate Buffered Saline</i> )
PDLA	Acide poly-D-lactique ou Poly D-lactide
PDLLA	Acide poly-DL-lactique
PLA	Acide poly-lactique ou polylactides ( <i>Polylactide</i> )
PLLA	Acide poly L-lactique ou Poly L-lactide
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle ( <i>Poly Méthyl Méthacrylate</i> )
SEM	Microscopie électronique à balayage ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )

$T_c$	Température de cristallisation, °C ( <i>Crystallization Temperature</i> )
$T_g$	Température de transition vitreuse, °C ( <i>Glass Transition Temperature</i> )
$T_g^\infty$	Température de transition vitreuse ayant un masse molaire infinie, °C
$T_m$	Température de fusion, °C ( <i>Melting Temperature</i> )
THF	Tétrahydrofurane
VTF	Équation de <i>Vogel-Tamman-Fulcher</i>
$W_{loss}$	Perte de masse, g/g ( <i>Weight Loss</i> )
$W_{up}$	Eau absorbée, g/g ( <i>Water Uptake</i> )
$X_c$	Degré de cristallinité, <i>adimensionnelle</i>

---

# CHAPITRE 1 INTRODUCTION

## 1.1 Mise en contexte

Les polylactides (PLA) sont une famille de polymères biodégradables de la famille des polyesters aliphatiques. Ils sont fabriqués à partir de deux stéréo-isomères de l'acide lactique soient les formes *L*- et *D*-. Le PLA est un polymère thermoplastique possédant la rigidité du polystyrène (PS) mais qui peut cristalliser lentement comme le polyéthylène téréphtalate (PET). La biodégradabilité du PLA a d'abord attiré l'attention dans le domaine médical pour la fabrication, par exemple, de fil de suture ou d'implants résorbables[1–4]. C'est le développement de méthodes industrielles, telles que la production d'acide lactique par fermentation de la dextrose, issue du maïs, implémentée par l'entreprise Cargill Dow Polymers LLC [5], pour produire à grande échelle et à bas coût à partir de matières renouvelables qui a toutefois amené un essor considérable de ces matériaux dans des applications à grand volume, tels les emballages alimentaires et les fibres textiles [6]. Bien que le PLA synthétisé à partir de ressources fossiles soit produit à l'échelle industrielle depuis les années 70 [5, 7], le PLA biosourcé, soit celui obtenu à partir des matières premières issues de la biomasse, montre toutefois sa plus grande croissance dans le marché lors de l'année 2002 [8]. La NatureWorks LLC (filiale du Cargill Dow LLC) produisit 140 000 tonnes métriques durant cette année de PLA biosourcé [8].

L'hydrolyse est la première étape de la dégradation du PLA. L'hydrolyse 'dépolymérise' le PLA en oligomères qui seront subséquemment transformés en acide lactique. Si l'hydrolyse a lieu en milieu de compostage, tant l'acide lactique que les oligomères de faible masse molaire seront assimilés par les microorganismes du sol, tels que les champignons et les bactéries [9–12]. La dégradation hydrolytique dépend du ratio des stéréo-isomères utilisés pour la polymérisation du PLA, de la cristallinité, des conditions du milieu de dégradation et de la présence d'autres substances dans sa composition [13–19]. L'hydrolyse est composée de quatre étapes : 1) la diffusion de l'eau à l'intérieur de la matrice polymère, 2) l'hydrolyse des liaisons esters, 3) la production des oligomères/monomères et 4) la diffusion des oligomères/monomères vers l'extérieur de la matrice. Chaque étape joue un rôle primordial dans les mécanismes de dégradation et d'érosion subis par le matériau durant l'hydrolyse.

Dans les applications où le contrôle de la dégradation est souhaitable, il est important de connaître le mécanisme suivi par le dispositif polymérique pendant la dégradation, afin de prédire sa réponse dans le milieu de dégradation. Dans le domaine médical, il est important de connaître le taux de dégradation pour déterminer si le matériau sera résorbé, dans le cas d'un matériau biorésorbable, ou encore si une extraction chirurgicale sera nécessaire, dans le cas d'un implant temporel. Dans le domaine des emballages, la biodégradabilité du matériau permettra d'en disposer par compostage, dans le milieu adéquat, afin d'assurer sa dégradation et son assimilation. La dégradabilité d'un matériau est déterminée à l'aide de tests normalisés définis par des organismes internationaux de normalisation (tels que la Société américaine pour les tests et les matériaux ou l'ASTM, ou l'Institut allemand de normalisation, appelé le DIN) qui permettent de mesurer la décomposition d'un tel matériau dans des conditions contrôlées. Par conséquent, la conception d'un matériau polymère avec un taux prédéterminé de dégradabilité se réalise par essais et erreurs. D'où l'importance, non seulement de connaître les mécanismes de dégradation subis par le matériau durant l'hydrolyse mais aussi de trouver des modèles cinétiques qui permettront de prédire la vitesse de dégradation dans un milieu spécifique.

Même si l'hydrolyse du PLA n'est pas un sujet inconnu, la majorité des études rencontrées dans la littérature sont versées sur le PLA issus de la pétrochimie dont l'hydrolyse du PLA biosourcé est encore un sujet très peu étudié. Des aspects comme l'effet de la température, combiné à l'effet de la capacité à cristalliser, ainsi qu'à l'effet de l'acidité du milieu n'ont pas été étudiés auparavant.

Le PLA est stable à température ambiante ce qui en fait un candidat acceptable pour un grand nombre d'utilisations. Son hydrolyse s'accélère rapidement lorsqu'il est soumis à un milieu humide et des températures excédants le 60°C. Ceci en fait un matériau de choix lorsque le compostage est la solution de fin de vie privilégiée. Par contre, lorsque ce matériau sera utilisé dans des applications à long terme, tels que des pièces injectés pour l'automobile [20–23], des fibres pour l'industrie textile [24] et même comme additif pour des matériaux de construction [25–27], sa dégradation peut devenir une propriété non désirable. Il est donc important de bien comprendre les mécanismes par lesquels l'hydrolyse se fera sentir sur la masse molaire, la perte en masse et les propriétés du PLA biosourcé. Ceci constituera une première partie du travail de cette thèse. Dans un second temps, nous regarderons comment nous pourrions augmenter la résistance à l'hydrolyse du PLA.

Parmi les méthodes utilisées pour améliorer les propriétés d'un matériau polymérique, le fait de le mélanger avec d'autre polymère ayant les propriétés recherchées permet d'obtenir, d'une façon simple et peu coûteuse, des matériaux adaptés à des usages particuliers. En plus, les propriétés recherchées du mélange peuvent être optimisées grâce à une bonne sélection des composants et en ajustant leurs proportions respectives. Dans ce contexte, nous avons choisi d'explorer comment l'ajout d'un second polymère non biodégradable et non hydrolysable, ayant une température de transition vitreuse supérieure à celle du PLA et en plus miscible avec le PLA, pourrait contrôler l'hydrolyse du PLA. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) était un candidat incontournable, car il est un polymère thermoplastique caractérisé par une transparence élevée, par un module de Young qui lui confère une rigidité similaire à celle du PLA, par une résistance aux températures élevées, par une température de transition vitreuse supérieure à celle du PLA, par une bonne résistance à la dégradation par les rayons UV et surtout, entièrement insensible à l'hydrolyse. La compatibilité du PMMA avec le PLA a commencé à être étudiée en 1998 quand Eguiburu *et al.* (1998) ont mélangé pour la première fois ces deux matériaux [28]. Comme il sera montré dans des chapitres subséquents, la miscibilité du mélange PLA/PMMA est possible en état fondu [28-31], ce qui est relativement exceptionnel puisque la grande majorité des mélanges polymères sont totalement immiscibles. Il faut se rappeler que les polymères ont une entropie configurationnelle très basse, donc le mélange aurait rarement une énergie libre de Gibbs plus petite à celle qu'ont les homopolymères en état pur. De plus, la dégradation hydrolytique de ce mélange n'a été que très peu étudiée et ce, dans des conditions très limitées. C'est pourquoi, il apparaissait important de comprendre comment l'ajout du PMMA au PLA biosourcé pouvait modifier la cinétique d'hydrolyse et les mécanismes dits d'érosion.

## **1.2 Hypothèses et formulation des questions de recherche**

Au regard de l'hydrolyse du PLA biosourcé, il est remarquable que l'effet combiné de la température, de la capacité de cristalliser et de l'acidité de milieu sur les mécanismes d'érosion et la cinétique de l'hydrolyse n'est pas encore étudié. À cet égard, deux questions de recherche qui n'ont pas encore des réponses claires sont posées :

1. Quel est le comportement en hydrolyse des PLA biosourcés ainsi que leurs mécanismes d'érosion ?

2. Comment l'effet de la capacité à cristalliser du PLA peut-elle modifier la résistance à l'hydrolyse ?

Dans ce contexte, les hypothèses suivantes ont été émises :

H1 : Une température supérieure à la température de transition vitreuse du PLA biosourcé accélère sa vitesse d'hydrolyse, tandis que sa capacité à cristalliser va la ralentir, tout cela sans modifier le mécanisme d'érosion qui y est relié.

H2 : L'acidité du milieu va déterminer non seulement la vitesse de réaction d'hydrolyse du PLA biosourcé, mais aussi son mécanisme d'érosion.

3. En regardant le mélange du PLA avec un deuxième composant non dégradé, deux questions de recherche sont posées : Est-ce que la présence du PMMA peut modifier la cinétique d'hydrolyse et les mécanismes d'érosion du PLA?
4. Quelle sera l'évolution des phases PLA et PMMA au cours de l'hydrolyse du PLA?

Deux autres hypothèses sont émises :

H3 : À une température donnée, la présence du PMMA dans un mélange PLA/PMMA va ralentir la vitesse d'hydrolyse du PLA, tout en gardant sans modification la masse molaire du PMMA

H4 : L'évolution des phases PLA et PMMA durant l'hydrolyse du PLA va dépendre du mécanisme d'érosion du PLA, donc de l'acidité du milieu.

Le présent travail se concentrera donc sur la vérification de ces hypothèses en étudiant d'abord l'hydrolyse du PLA pur, puis en évaluant le potentiel et le mécanisme d'érosion du PLA, auquel on aura ajouté une autre composante non hydrolysable, soit le PMMA.

## **1.3 Objectifs de la recherche**

Cette recherche poursuit les objectifs suivants :

- I. Quantifier l'effet de l'acidité et de la température d'un milieu aqueux sur l'hydrolyse du PLA. Ceci comprendra les sous-objectifs suivants :
  - Établir un protocole accéléré d'évaluation de l'hydrolyse.
  - Évaluer l'effet de la capacité à cristalliser du PLA sur la cinétique d'hydrolyse.

- Établir un modèle cinétique simple permettant de décrire l'hydrolyse du PLA.
- II. Déterminer l'effet du PMMA sur la stabilité hydrolytique du PLA dans un mélange PLA/PMMA. Ceci comprendra les sous-objectifs suivants :
- Mieux comprendre les mécanismes d'érosion dans un mélange constitué de PLA et d'un second polymère non-hydrolysable.
  - Caractériser le matériau en termes de sa résistance à l'hydrolyse dans différents milieux.
  - Quantifier l'effet de la teneur en PMMA sur la cinétique d'hydrolyse et sur le mécanisme d'érosion de ce mélange polymérique.

Afin d'atteindre ces objectifs, la quantification des effets comprendra le suivi du matériau en termes de la perte de masse, de la porosité, de la réduction de la masse molaire, de l'évolution de la cristallinité, du changement d'apparence et du changement de taille des échantillons. De plus, nous utiliserons la microscopie électronique en compléments aux autres méthodes afin d'identifier et de caractériser la porosité créée dans les matériaux.

## 1.4 Contributions originales

La première contribution originale de ce travail de recherche concerne la cinétique et le mécanisme d'érosion du PLA pur. Pour la première fois, l'effet du milieu aqueux (pH et température) sur l'hydrolyse du PLA au-dessus de sa température de transition vitreuse a été comparé systématiquement pour deux PLA biosourcés qui diffèrent dans leur capacité à cristalliser. Cette première étude a contribué à l'enrichissement des connaissances sur le sujet, car elle combine la variation simultanée de la cristallinité et de l'hydrolyse. Notamment, l'effet des variables mentionnées ci-dessus a été modélisé en décrivant la réduction de la masse molaire en fonction du temps d'hydrolyse. Un modèle cinétique a été adapté pour une telle fin. Il a été établi que deux régimes cinétiques sont nécessaires pour pleinement décrire l'hydrolyse ce qui n'était pas attendu au départ. De plus, l'effet de la température a été quantifié pour la première fois pour des PLA biosourcés, en déterminant les paramètres de l'équation de *Vogel-Tamman-Fulcher* pour l'intervalle de température comprise entre 60 et 80 °C. Ces travaux ont été présentés en conférence à la « *International Conference on Biobased Materials and Composites* » tenue à Montréal (Canada) en



mai 2014. De même, un article scientifique a été publié dans la revue *Applied Polymer Science* en juillet 2016.

La seconde contribution originale est l'étude de l'ajout du PMMA sur l'hydrolyse de mélanges PLA/PMMA. Ce travail est innovateur, car l'hydrolyse d'un tel mélange n'avait été étudiée qu'en milieu alcalin à 37°C. Grâce à cette étude, une description beaucoup plus complète de la dégradation hydrolytique de ce système a été obtenue. Pour la première fois, des aspects comme la réduction de la masse molaire du PLA et la cristallinité développée ont été suivis durant l'hydrolyse dans un autre milieu que l'alcalin. Afin d'obtenir la masse molaire du PLA, avant et durant l'hydrolyse, des efforts substantiels ont été déployés dans la déconvolution des distributions de masse molaire des mélanges obtenues par analyse de GPC. Pour la première fois, des caractérisations directes de l'érosion massique et surfacique ont été effectuées par microscopie électronique à balayage. Ceci a permis de montrer que le contenu de PMMA et l'acidité du milieu affectent non seulement le mécanisme d'érosion pour la matrice PLA/PMMA mais aussi la cinétique de la dégradation du PLA. En fonction du contenu du PLA et indépendamment du milieu, la perte de masse durant l'hydrolyse mène à du PMMA contenant une structure poreuse extrêmement fine qui n'avait jamais été observée auparavant. Une compréhension complète du mécanisme d'érosion en fonction du milieu d'attaque et de la composition en PMMA a pu être proposée. Ces travaux pourraient servir de base au développement de matériaux commercialisables qui auraient une meilleure résistance à l'hydrolyse tout en gardant un contenu biosourcé élevé. Une première partie de ces travaux a été présentée dans la 65<sup>ème</sup> Conférence Canadienne du génie chimique tenue à Calgary (Canada) en août 2015. Le travail « *Hydrolytic stability of polylactide and poly (methyl methacrylate) blends* » a été publié dans la revue *Applied Polymer Science* en novembre 2017.

## **1.5 Plan du document**

La thèse a été divisée en six chapitres incluant le chapitre d'introduction. Le chapitre 2 expose l'état de l'art sur l'hydrolyse des PLA et introduit les aspects relatifs à la miscibilité et l'hydrolyse du mélange PLA/PMMA. Le chapitre 3 présente la méthodologie utilisée afin de produire l'hydrolyse et pour caractériser les matériaux en cours d'hydrolyse. Le chapitre 4 traite de l'effet de la température et de l'acidité du milieu sur l'hydrolyse du PLA amorphe et semi-cristallin. Au chapitre 5, l'hydrolyse des mélanges PLA/PMMA est

investiguée. Les chapitres 4 et 5 incluent les deux articles scientifiques issus de ce travail. Finalement, le chapitre 6 présente les principales conclusions et recommandations.



# CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

## 2.1 Les PLA

### 2.1.1 La structure chimique des PLA

L'unité monomère du PLA est soit l'acide lactique ou encore, pour les grades commerciaux, le lactide, un dimère cyclique de l'acide lactique. La Figure 2.1 montre la structure chimique de l'acide lactique. L'acide lactique a un atome de carbone asymétrique qui lui donne deux configurations optiquement actives, les isomères *L*- et *D*- [3, 6]. Bien que l'acide lactique peut être obtenu de la synthèse à partir de ressources fossiles, il est produit majoritairement par la fermentation des matières premières telles que le sucrose, l'amidon de maïs et l'amidon de tapioca [5, 7, 32]. De plus, l'acide lactique issu des ressources fossiles est un mélange racémique de ses énantiomères *D*- et *L*-, tandis que celui obtenu par fermentation (PLA biosourcé) est majoritairement le *L*-lactique, car c'est la forme énantiomérique produite naturellement par les bactéries [33]. Parmi les principaux microorganismes qui produisent de l'acide *L*-lactique par fermentation sont : le *Lactobacillus amylophilus*, le *Lactobacillus bavaricus*, le *Lactobacillus casei*, le *Lactobacillus maltaromicus* et le *Lactobacillus salivarius* [34]. Néanmoins, il est possible de produire l'acide *D*-lactique à partir de certaines souches des microorganismes tels que le *Lactobacillus delbrueckii*, le *Lactobacillus jensenii* ou le *Lactobacillus acidophilus* [34]. Même si cela fait en sorte que l'acide *D*-lactique est aussi disponible commercialement, il l'est à un coût très élevé et les volumes de production sont limités [33, 35].

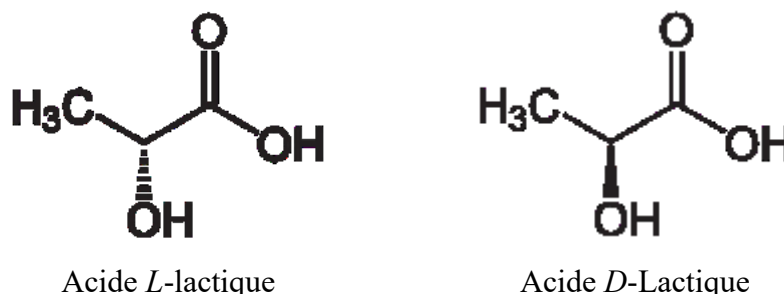


Figure 2.1. Structure chimique de l'acide *L*-lactique et de l'acide *D*-lactique.

Il y a trois stéréo-isomères possibles du lactide: le *LL*-lactide, le *DD*-lactide et le méso-lactide (aussi appelé *DL*-lactide). Ce dernier est une molécule constituée d'une unité d'acide lactique-*L* et d'une unité d'acide lactique-*D*. La Figure 2.2 illustre les trois stéréo-isomères du lactide. Le *LL*-lactide et le *DD*-lactide ont tous les deux une température de fusion de 97°C, mais ils ont des températures d'ébullition différentes, telles que 255°C et 285°C, respectivement, ce qui permet de les séparer par distillation. Le méso-lactide a une température de fusion de 52°C [3]. Les polymères obtenus du *LL*-Lactide, *DD*-Lactide et *DL*-Lactide seront désignés respectivement PLLA, PDLA et PDLLA. Il faut noter que le PDLLA a une structure légèrement différente de celle qui serait obtenue d'un mélange racémique (i.e. équimolaire) d'acide lactique *L*- et *D*-. En effet, la polymérisation directe d'un mélange racémique entraînerait une distribution aléatoire d'unité *L*- et *D*-. La polymérisation du mésolactide n'entraîne pas une distribution totalement aléatoire puisque les unités *L*- sont nécessairement toujours voisines d'une unité *D*-.

Le PLA peut être synthétisé par polycondensation de l'acide lactique. Cette méthode de fabrication du PLA est basée sur la réaction d'auto-estérification de l'acide lactique où les monomères de l'acide lactique vont réagir ensemble pour former de plus longues chaînes d'oligomères, tout en produisant des molécules d'eau. L'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel causée par la progression de la réaction rend de plus en plus difficile l'élimination des molécules d'eau. Par conséquent, on ne peut pas atteindre de hautes masses molaires en utilisant cette méthode de synthèse. Pour pallier ce problème, l'industrie produit d'abord le lactide par dépolymérisation contrôlée d'oligomères d'acide lactique. Puis, elle effectue une polymérisation par ouverture de cycle du lactide. La polymérisation par ouverture de cycle (*Ring-Opening Polymerization* en anglais, soit le ROP) du lactide est la méthode privilégiée par l'industrie afin de synthétiser des PLA de masses molaires élevées [3, 6, 36, 37]. La ROP du lactide nécessite l'utilisation d'un catalyseur/amorceur dont le plus utilisé est l'octanoate d'étain (SnOct<sub>2</sub>), car il permet de synthétiser des polymères de très grandes masses molaires avec un faible taux de racémisation [35, 38]. Afin d'assurer un taux de conversion autour de 95%, cette méthode de polymérisation a comme conditions opératoires typiques une température entre 180 et 210 °C, une concentration de catalyseur entre 100 et 1000 ppm, et un temps de réaction de 2 à 5 heures [39].

Compte tenu de ce qui précède, les PLA biosourcés disponibles commercialement sont fabriqués majoritairement à partir de *LL*-Lactide et d'une fraction mineure de *DD*- et

de *LD*-Lactide. Cela fait en sorte que les PLA biosourcés auront une teneur variable d'unité *D*-, ce qui affecte leur capacité à cristalliser. Si le PLA possédait une faible teneur d'unité *D*-, il pourrait cristalliser lors du refroidissement dès son état fondu. Cette sorte de PLA sera appelé, dans le cadre de ce travail de recherche, le PLA cristallisable où « *cPLA* ». Dans le cas contraire, il sera nommé le « *aPLA* »

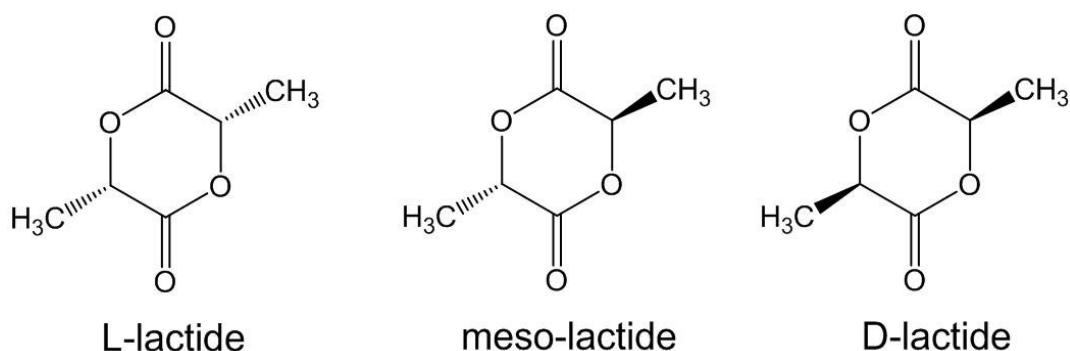


Figure 2.2. Les stéréo-isomères du lactide.

### 2.1.2 Propriétés du PLA

Le degré de cristallinité des PLA dépend de la pureté du monomère en énantiomère *L* pour le PLLA ou en énantiomère *D*- pour le PDLA. Les homopolymères, soit le PDLA ou le PLLA, ont des structures régulières et ils peuvent développer une cristallinité qui peut atteindre à 37-47 %. Le degré de cristallinité ( $X_c$ ) du PLA est calculé comme le rapport de l'enthalpie de fusion de l'échantillon ( $\Delta H_m$ ) sur l'enthalpie de fusion d'un cristal pur de PLA (de 100 % de cristallinité), qui a été estimée par extrapolation à 93.4 J/g [40]. Par opposition, l'homopolymère de PDLLA est strictement amorphe [6, 41].

Le PLLA étant un polymère semi-cristallin, il présente deux transitions thermiques : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ). À l'état solide, dans un polymère semi-cristallin, les phases amorphes et cristallines coexistent en proportions variables. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est la température à laquelle la partie amorphe passe de l'état vitreux (rigide) à l'état caoutchouteux. Par contre, la fusion est le passage de la phase cristalline du polymère d'un état ordonné à un état liquide désordonné. Cette transition est caractérisée par une température de fusion ( $T_m$ ) et une

enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$ ). L'homopolymère de PLLA (i.e. le PLA fait à partir de l'énantiomère pur) a une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui est entre 55°C et 60°C. Il a aussi une température de fusion ( $T_m$ ) compris entre 175°C et 180°C [3, 6, 34].

En général, la cristallinité et la température de fusion du PLA diminueront progressivement avec la diminution de la pureté énantiomérique (i.e. la présence d'unité *D*- dans une phase majeure d'unité *L*-, ou l'inverse). Lorsque la quantité d'unités mineures atteindra environ 10%, le PLA ne pourra plus cristalliser et demeurera essentiellement amorphe indépendamment des conditions de refroidissement ou de mise en forme [3, 42]. Ce PLA présentera donc une transition vitreuse mais ne développera aucun signe de cristallisation ou de fusion.

La  $T_g$  et la  $T_m$  d'un homopolymère de PLA sont reliées à la masse molaire. La relation entre la  $T_g$  et la masse molaire en nombre du PLLA et du PDLA a été représentée par l'équation de *Flory-Fox* [43] :

$$T_g = T_g^\infty - K_{FF}/M_n \quad (2.1)$$

Où,  $T_g^\infty$  est la  $T_g$  du polymère ayant une masse molaire infinie et  $K_{FF}$  est une constante qui représente l'excès de volume libre des groupes terminaux des chaînes du polymère. Jamshidi *et al.* (1988) ont déterminé que pour le PLLA la valeur de  $K_{FF}$  est de  $5.50 \times 10^4 \text{ °C} \cdot \text{g/mol}$  et la valeur de  $T_g^\infty$  est de 58°C. Également, pour le PDLA la valeur de  $K_{FF}$  est de  $7.30 \times 10^4 \text{ °C} \cdot \text{g/mol}$  et la valeur de  $T_g^\infty$  est de 57°C [43].

De plus, pour représenter la relation entre  $T_m$  et la masse molaire pour le PLLA semi-cristallin, Jamshidi *et al.* (1988) ont proposé l'équation suivante [43] :

$$\frac{1}{T_m} = \frac{2R M_0}{\Delta H_m M_n} + \frac{1}{T_m^\infty} \quad (2.2)$$

Où,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T_m^\infty$  est la température de fusion du polymère en ayant une masse molaire infinie et  $M_0$  est la masse molaire du monomère. En utilisant la calorimétrie différentielle à balayage, les valeurs de  $\Delta H_m$  et de  $T_m^\infty$  ont été estimées respectivement à 12.6 kJ/mol et à 184°C.

La stéréochimie du PLA peut être modifiée également par stéréocomplexation. La stéréocomplexation est une interaction stéréosélective (forces de Van der Waals) entre deux polymères de même structure chimique qui ont des tacticités différentes. Ikada *et al.* (1987) ont démontré que la stéréocomplexation se présente dans les mélanges équimolaires de PLLA et PDLA (ratio molaire 1:1) [44–46]. La stéréocomplexation du PLA peut se produire dans une solution ou à l'état fondu, pendant la polymérisation ou pendant la dégradation hydrolytique [46, 47].

Dans les mélanges stéréocomplexes de PLA où la phase cristalline est formée, les cristallites présentent une interaction entre les chaînes *L*- et les chaînes *D*- qui est plus forte que celle de ses homopolymères [44, 48]. Ces nouvelles cristallites qui sont appelées « des cristallites racémiques » ou « des cristallites stéréocomplexes » produisent des améliorations dans les propriétés mécaniques et la résistance à l'hydrolyse [46, 47]. En plus, l'enthalpie de fusion d'un cristal stéréocomplexe pur (100% de cristallinité) a été estimée entre 142 *J/g* et 146 *J/g* [49]. Le PLA stéréocomplexe peut avoir un degré de cristallisation jusqu'à 73% [50] .

Le PLA stéréocomplexe a un point de fusion de 50°C plus élevé que ceux du PLLA et du PDLA [44]. La  $T_g$  de films dérivés de mélanges équimolaires de PLLA et de PDLA (stéréocomplexes) est de 5°C plus élevée que celle du PLLA et du PDLA non mélangés [44].

La masse volumique à l'état solide du PLA amorphe est de 1.25 *g/ml* alors que la masse volumique du cristal est légèrement plus élevée à 1.29 *g/ml* [3, 51]. De façon générale, les solvants organiques chlorés et fluorés tels que le dioxane, le dioxolane et le furane sont des solvants typiques pour le PLA cristallisable. Quant au PLA amorphe, il aura les mêmes solvants que ceux pour le PLA cristallisable plus la pyridine, le lactate d'éthyle, le tétrahydrofurane, le *N,N*-diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'éthyle acétate, le xylène et le méthyl éthyle cétone. Par contre, les PLA sont considérés insolubles dans l'eau, dans les alcools et dans les hydrocarbures non-substitués [37].

## 2.2 Hydrolyse du PLA

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'attaque de l'eau. L'eau agit comme un nucléophile qui attaque le carbone insaturé du groupe carboxyle. Le PLA, comme tous les polyesters, peut se dégrader par hydrolyse à cause de la susceptibilité des liaisons esters



à être attaquées par l'eau. Tel qu'il est montré dans la Figure 2.3, la première étape du mécanisme de réaction consiste en l'attaque nucléophile de la molécule d'eau sur le site électrophile du polymère, soit la liaison ester, avec la formation d'un intermédiaire tétraédrique. Finalement, la fragmentation moléculaire de l'intermédiaire tétraédrique conduit à la scission des chaînes du polymère dans la fonction ester avec la formation de deux plus petites chaînes macromoléculaires ; une se terminant par une fonction carboxyle et l'autre se terminant par un groupement hydroxyle.

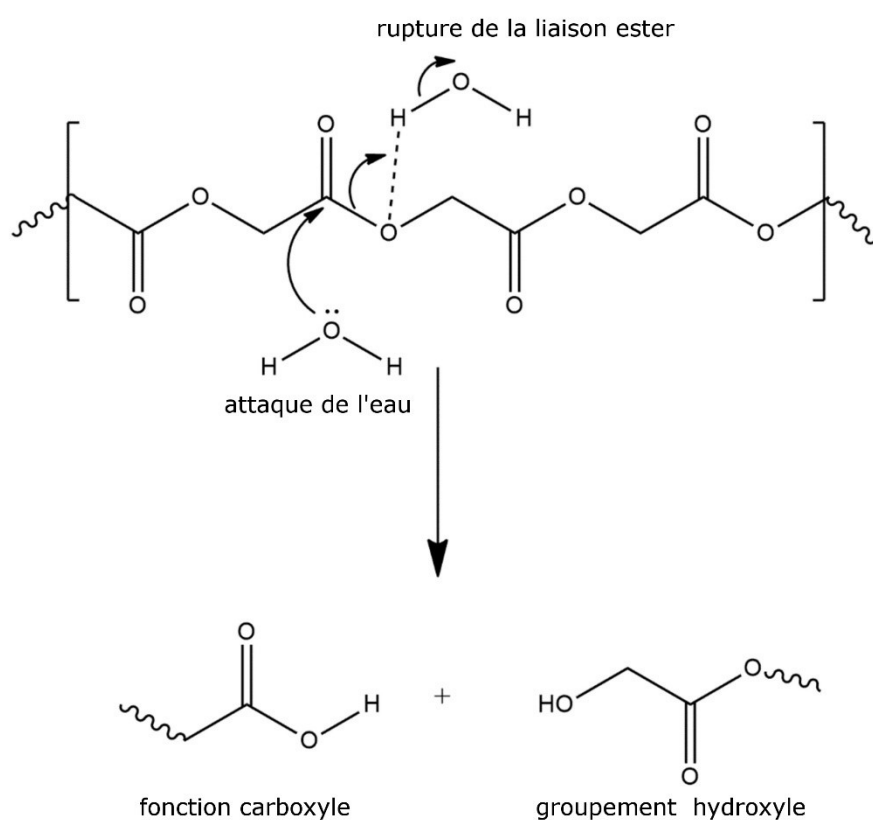


Figure 2.3. Schéma de l'hydrolyse chimique du PLA [2]

La Figure 2.4 décrit la perte de masse et la réduction de la masse molaire pendant l'hydrolyse du PLA. Ces courbes ont été obtenues pendant la dégradation hydrolytique du PDLA à 60°C, mais elles illustrent le comportement typique de la dégradation hydrolytique du PLA [52].

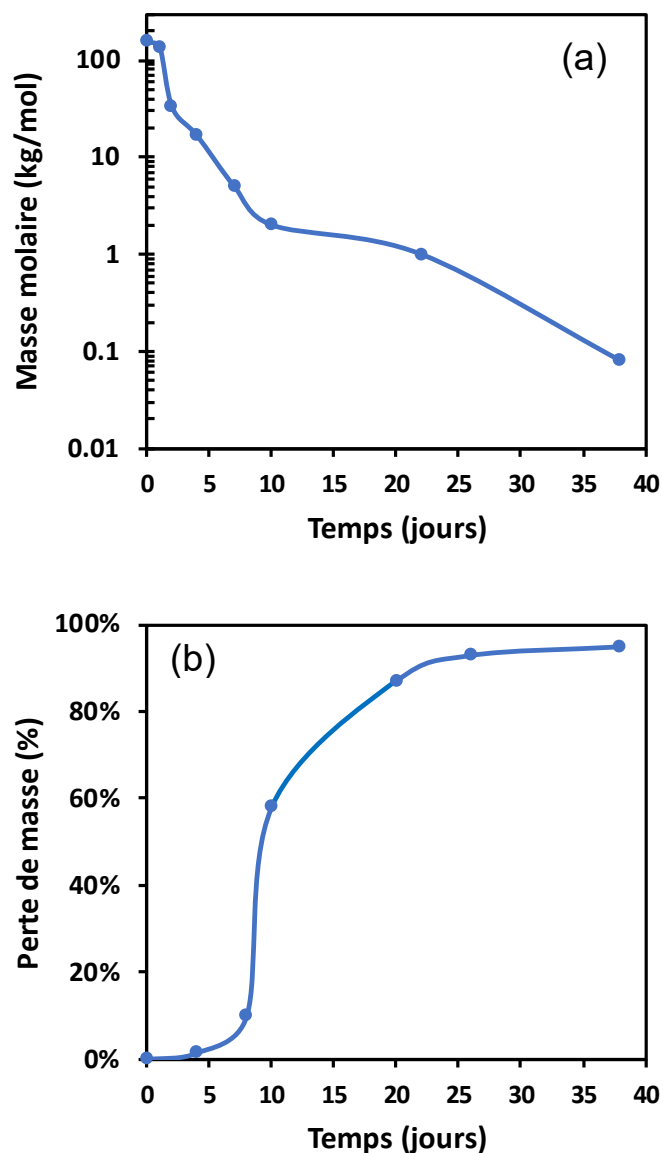


Figure 2.4. Comportement typique de (a) la masse molaire et de (b) la perte de masse pendant l'hydrolyse du PLA [52].

Les courbes montrent deux étapes clairement identifiables. La première étape est la scission aléatoire des liaisons esters, qui produit une réduction de la masse molaire sans perte de masse apparente. Par exemple, après 7 *jours*, même si la réduction de la masse molaire est de 96%, là était seulement de 10%. Cette faible perte de masse est causée par l'insolubilité des polymères fractionnés produits initialement dans le milieu de dégradation puisque seuls les oligomères avec un degré de polymérisation de 13 et moins sont solubles dans l'eau [19]. La deuxième étape survient dans les jours qui ont suivi. Lorsque la masse molaire des

oligomères devient suffisamment faible, ils deviennent solubles dans le milieu et diffusent en dehors de la matrice polymère, ce qui produit une perte de masse significative. La courbe de perte de masse subit une augmentation abrupte en cette étape. La masse molaire continue de diminuer jusqu'à la dégradation totale de la matrice [3, 15, 52, 53].

L'érosion est le mécanisme de perte de masse dû à la production d'oligomères et de monomères qui sortent vers le milieu de dégradation. Le facteur qui influence le plus le type d'érosion est le rapport relatif entre la vitesse de diffusion de l'eau et la vitesse d'hydrolyse. Il y a deux cas limites : l'érosion massique et l'érosion surfacique, illustrées à la Figure 2.5 où l'intensité des gris représente l'intensité de la perte de poids de la matrice polymère. Dans l'érosion surfacique, la diffusion est beaucoup plus lente que l'hydrolyse. Tandis que l'eau accède à la matrice polymère, elle hydrolyse les liaisons esters sans pénétrer profondément. L'érosion est confinée à la surface tel que montré dans la Figure 2.5. (a) où la surface a disparu tandis que le centre de la matrice polymère est resté intact. Comme la matrice polymère se dégrade de l'extérieur vers l'intérieur, ce type d'érosion est appelée hétérogène. Le second cas type, l'érosion massique, est celui où l'hydrolyse est beaucoup plus lente que la diffusion de l'eau. Dans ce cas, l'eau pénètre dans la matrice avant que l'avancement de la réaction d'hydrolyse soit significatif. Tel que montré dans la Figure 2.5.(b), la dégradation sera homogène dans toute la matrice du polymère [54]. Un troisième mécanisme décrit à la Figure 2.5.(c) est l'érosion massique avec autocatalyse. Ce mécanisme privilégie des échantillons de grosse taille dont la surface du matériau se dégrade plus lentement que son centre. Autrement dit, les groupes carboxyliques pris au piège à l'intérieur du matériau ont un effet autocatalytique sur l'hydrolyse (catalyse acide) [15].

Burkersroda *et al.* (2002) ont développé un modèle théorique qui prédit le mécanisme d'érosion subi par des polymères biodégradables de la famille des PHA [55]. Leur modèle tient compte du rapport entre la vitesse de diffusion de l'eau et la vitesse de dégradation. Le modèle est développé en supposant que la dégradation s'effectue par voie d'hydrolyse seulement, que les polymères sont insolubles dans l'eau et que la seule réaction qui affecte l'érosion c'est l'hydrolyse.

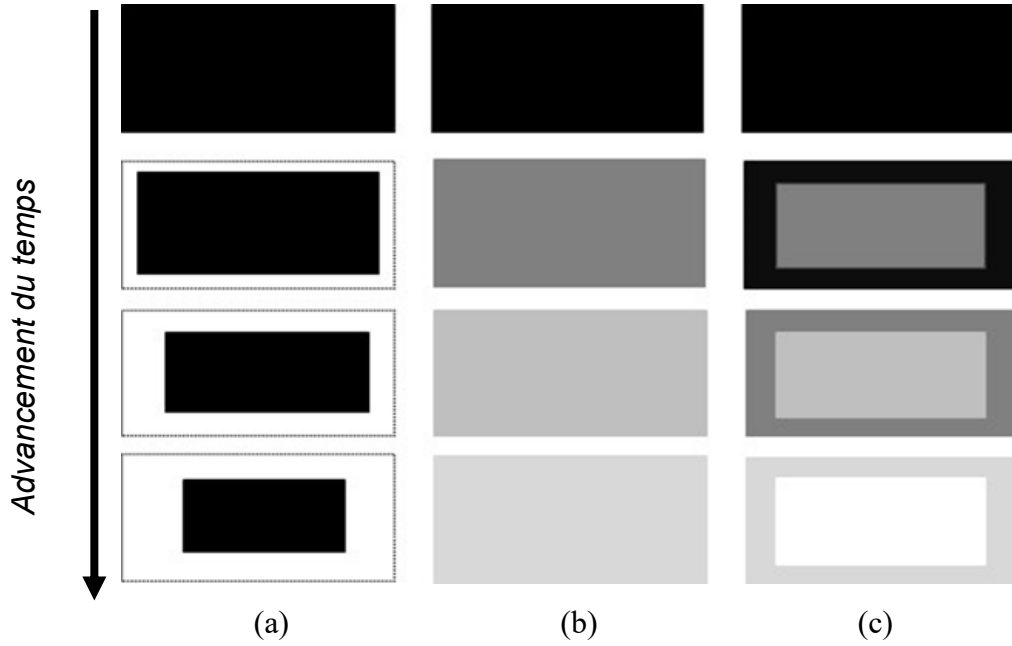


Figure 2.5. Illustration schématique des trois types d'érosion dans la dégradation hydrolytique du PLA : (a) l'érosion surfacique, (b) l'érosion massive, et (c) l'érosion massive avec autocatalyse [13].

Les auteurs ont défini le nombre adimensionnel d'érosion,  $\varepsilon$ , qui est le rapport entre la vitesse de diffusion de l'eau et la vitesse d'hydrolyse. Le nombre  $\varepsilon$  est calculé par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\langle x \rangle^2 \lambda \pi}{4D_{eff} \left( \ln[\langle x \rangle] - \ln \left[ \sqrt[3]{\overline{M}_n} / N_A (N-1) \rho \right] \right)} \quad (2.3)$$

Où,  $x$  désigne la distance que l'eau doit traverser pour diffuser vers la matrice polymère ;  $\lambda$  est la constante cinétique de la vitesse d'hydrolyse basée sur la demi-vie de la liaison du polymère, soit la liaison ester dans le cas des polyesters. Le terme  $D_{eff}$ , est le coefficient effectif de diffusion de l'eau dans le polymère, lequel est mesuré expérimentalement par des expériences de diffusion en utilisant la première loi de *Fick*. Le terme  $N_A$  est le nombre d'*Avogadro*. Les autres constantes sont liées aux propriétés du polymère soit la masse molaire en nombre ( $M_n$ ), le degré de polymérisation ( $N$ ) et la masse volumique ( $\rho$ ). Les valeurs de  $\varepsilon$  se répartissent dans trois catégories. Si  $\varepsilon \gg 1$ , l'hydrolyse est plus rapide que la diffusion de l'eau, par conséquent, la matrice subira l'érosion surfacique. Par contre, si  $\varepsilon \ll 1$ , la diffusion de l'eau est plus rapide que l'érosion et la matrice subira de l'érosion massive. Enfin, le mécanisme d'érosion sera mixte si  $\varepsilon$  est autour de l'unité. La Figure 2.6

montre la surface de réponse qui représente la dépendance du nombre d'érosion,  $\varepsilon$ , en fonction de l'épaisseur de l'objet en polymère ( $L$ ), de la réactivité du polymère ( $\lambda$ ) et de la diffusivité de l'eau ( $D_{eff}$ ) vers la matrice polymère. Le mécanisme d'érosion d'un polymère dépend du ratio ( $\lambda/D_{eff}$ ) de même que de la taille ( $L$ ). Ce modèle permet de calculer la taille critique,  $L_{critique}$ , qui représente la dimension limite où le mécanisme d'érosion est mixte. Un objet de polymère d'épaisseur supérieure à  $L_{critique}$  sera érodé principalement par érosion à la surface, sinon, l'érosion massive sera prédominante. Pour les poly( $\alpha$ -hydroxy-ester)s, les auteurs ont calculé une valeur de  $L_{critique}$  égale à 7.4 cm [55].

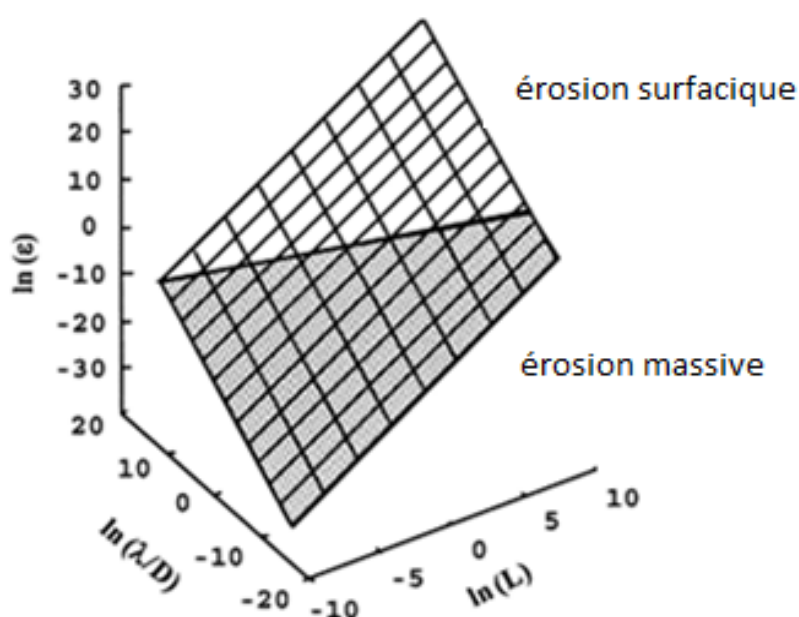


Figure 2.6. Nombre d'érosion,  $\varepsilon$ , en fonction du ratio ( $\lambda/D_{eff}$ ) et de l'épaisseur du polymère. La zone éclairée représente l'aire d'érosion à la surface. La zone grise représente l'aire d'érosion massive [55].

La Figure 2.7 représente schématiquement le phénomène d'érosion avec autocatalyse introduit plus tôt. Cette figure illustre, de gauche à droite, le changement de la matrice polymère en fonction du temps. Au début, l'eau diffuse dans la matrice polymère en saturant le matériau. Ensuite, les molécules d'eau produisent la scission des liaisons esters menant à la formation de chaînes plus courtes et éventuellement à des monomères et oligomères. L'acide lactique et les groupes carboxyliques des bouts de chaînes oligomères peuvent

s'ioniser en libérant des protons qui catalysent l'hydrolyse. Les produits de dégradation près de la surface sont capables de diffuser hors de la matrice polymère alors qu'au centre de la pièce, la concentration des groupes carboxyliques augmente avec le temps. Par conséquent, la dégradation s'accélère au centre par rapport à la couche en surface. Ceci produit la formation d'une couche moins dégradée autour du matériau. La couche à la surface sépare les deux phases qui ont différentes vitesses de dégradation. Quand la dégradation évolue, la ségrégation évolue aussi en produisant un centre liquide de forte viscosité. Quand la couche externe devient perméable aux monomères et oligomères, ceux-ci peuvent sortir de la matrice et alors commence la perte de poids. L'étape ultime est la dégradation de la couche périphérique [53].

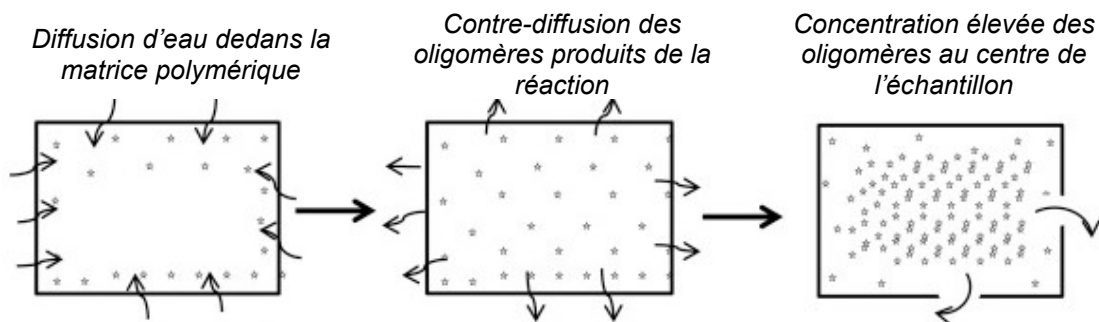


Figure 2.7. Représentation schématique du phénomène d'érosion massique avec autocatalyse [2].

Les principaux facteurs qui affectent la dégradation du PLA en milieu aqueux sont le pH et la température. La masse molaire et la cristallinité ont une influence négative sur l'hydrolyse du PLA puisqu'elles limitent l'accessibilité de l'eau à la matrice polymère. Le Tableau 2.1 fait un sommaire des pertes de masse et de la réduction de la masse molaire de plaques et de films de PLA dans différentes conditions de pH, de température et de cristallinité initiale du matériau. Il est difficile de tirer un consensus clair à partir des données rapportées parce que les durées et les conditions expérimentales varient à plusieurs niveaux entre chaque étude. Les résultats de Tsuji *et al.* (2002) montrent que la dégradation en milieu acide est similaire à celle en milieu neutre et ce, tant pour des PLA cristallisables que pour ceux qui sont amorphes [56]. Par contre, si ces données sont comparées à celles de Tsuji *et al.* (1998), il est à noter que la perte de masse en milieu alcalin est accélérée alors que la réduction de la masse molaire est moins prononcée [57]. On explique ceci par le fait que la solubilité des

oligomères est plus grande en milieu alcalin ou salin que dans les milieux acides, ce qui favorise la perte de masse. Par exemple, il a été montré que des oligomères d'acide *D,L*-lactique ayant un degré de polymérisation compris entre 1 et 9 sont solubles dans une solution tampon phosphate (pH compris entre 6.8 et 7.4) à 37°C [58, 59]. Cependant des oligomères d'acide *D,L*-lactique ayant des degrés de polymérisation compris entre 4 et 7 sont insolubles dans l'eau (à 20°C) et dans des solutions aqueuses à un pH égal à 1.5 (à 20°C et à 37°C) [59, 60].

Tableau 2.1. Des expériences de dégradation hydrolytique du PLA.

Matériau	T (°C)	Temps (jours)	Diminution de la $M_n$ (%)	Perte de masse(%)	pH	Cristallinité		Réf.
						$X_{c0}$ (%)	$X_{cf}$ (%)	
PLLA plaques	37	308	82	0.8	7.4	44.8	58.7	[61]
	50	115	93	4	7.4	47.0	66.5	
	70	23	95	7.6	7.4	57.5	92.2	
PLLA films	37	300	61	négligeable	2.0	0	3	[56]
	37	300	71	négligeable	2.0	32	49	
	37	365	61	négligeable	7.4	0	3	
	37	365	70	négligeable	7.4	37	43	
	37	150	33	70	12	0	6	[57]
	37	150	85	37	12	37	45	
PDLA plaques	37	126	99	93	3.7	NA	NA	[52]
	37	182	94	95	7.4	NA	NA	[15]
	60	38	99	95	7.4	NA	NA	[52]
PDLA films	37	210	80	24	7.4	NA	NA	[15]

$X_{c0}$  : degré de cristallinité au début de l'expérience ;  $X_{cf}$  : degré de cristallinité à la fin de l'expérience ; *NA* : non applicable.

L'effet de la température est plus marqué que celle du pH. En effet, les résultats de Weir *et al.* (2004) démontrent que le temps de dégradation de plaques de PLLA cristallisable passe de 300 à 23 *jours* lorsque la température du milieu passe de 37 à 70 °C [61]. Un effet similaire est rapporté par Li pour des plaques de PLA amorphe [52]. Une observation importante rapportée par plusieurs auteurs est que les courbes d'évolution de la perte de masse et réduction de la masse molaire ont des comportements similaires aux différentes températures [17, 52, 62]. Cette information a été utilisée pour affirmer que

les changements de température ne modifient pas le mécanisme de dégradation ; il ne font que modifier la dynamique du processus [61] .

Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la cristallinité initiale du PLLA. Sur des films de PLLA en milieu acide ou neutre, Tsuji *et al.* (2002) n'ont pas rapporté de différences notables de pertes de masse ou de réduction de la masse molaire pour des films étant amorphes et cristallisés au début de leur expérience [56]. Toutefois, Tsuji *et al.* (1998) rapportent pour du PLA, en milieu alcalin, une perte de masse supérieure mais une réduction de la masse molaire inférieure pour le matériau amorphe [57]. Le degré de cristallinité initial du polymère peut affecter la vitesse de la dégradation hydrolytique parce que la partie cristalline réduit la pénétration de l'eau dans la matrice polymère [37]. De plus, les régions cristallines du polymère sont moins susceptibles d'être hydrolysées que les régions amorphes. L'hydrolyse des PLA cristallisables (i.e. avec moins de 10% de *D*-LA) est rendue plus complexe par le fait que la cristallinité peut évoluer au cours du processus d'hydrolyse. En effet, la scission des chaînes amorphes augmente la mobilité générale des chaînes et plastifie les chaînes non encore scindées. Par la suite, ces chaînes non-hydrolysées peuvent se réorganiser en produisant une augmentation de la cristallinité de la pièce. Une faible augmentation de cristallinité est rapportée dans le Tableau 2.1 pour diverses expériences à 37 et 50 °C. On note toutefois que le taux de cristallinité du PLA augmente plus significativement si la température du milieu dépasse la température de transition vitreuse du matériau qui se situe autour de 57°C.

En plus, la taille de la pièce du matériau a une influence dans le mécanisme d'érosion de la matrice polymère. Une pièce de plus forte épaisseur pourra subir l'effet de l'autocatalyse alors qu'une pellicule mince devrait se dégrader de manière uniforme [55]. Par exemple, les résultats de Grizzi *et al.* (1995) montrent que les temps de dégradation ont diminué et que les pertes de masse et la réduction de la masse molaire sont augmentées lorsque que le PLA est sous forme de plaque plutôt que sous forme de pellicule mince [15].

## **2.3 Modèles cinétiques de l'hydrolyse des PLA**

Jusqu'à maintenant, l'hydrolyse du PLA a surtout été étudiée en raison de son importance dans le domaine médical, afin de contrôler la dégradation hydrolytique de différents types



de dispositifs qui ont été implantés dans le corps humain, telles que des plaques de fixation pour des fractures, des vis orthopédiques et des sutures [1].

D'un point de vue du mécanisme de dégradation, trois étapes de l'hydrolyse des polylactides et d'autres polyesters biorésorbables doivent être modélisées : 1) la diffusion de l'eau à l'intérieur de la matrice polymère, 2) l'hydrolyse aléatoire des liaisons esters avec la production d'oligomères, de dimères et de monomères et 3) la diffusion de ces produits qui sont capables de sortir hors de la matrice polymère [63].

Il y a des changements physiques qui présentent de grands défis dans la description mathématique de la dégradation hydrolytique. La dégradation de la matrice polymère entraîne une érosion responsable d'une perte de masse du matériau qui peut s'effectuer de différentes façons. Les phénomènes de réaction-diffusion de réactifs et de produits détermineront la manière selon laquelle la matrice polymère perdra de masse.

L'hydrolyse ou dégradation hydrolytique dépend des facteurs suivants : 1) la disponibilité du groupe fonctionnel esters à être hydrolysé, 2) l'absorption de l'eau, 3) la cristallinité et la masse molaire, 4) le pH et 5) la composition des copolymères dans la structure.

### 2.3.1 Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse de l'acide polylactique, comme celle de tous les polyesters, peut être considérée comme une réaction bimoléculaire, où les liaisons esters sont hydrolysées au hasard par une molécule d'eau, en produisant un oligomère avec un groupe terminal acide et un autre oligomère avec un groupe terminal hydroxyle. La réaction générale a été représentée par l'équation suivante [63] :



Dans ce schéma réactionnel,  $R_{poly}$  et  $R'_{poly}$ , représentent des chaînes du polymère de longueurs différentes, en indiquant la scission au hasard des liaisons esters. Donc, la plus simple cinétique proposée représente l'hydrolyse des liaisons esters par l'expression de deuxième ordre suivante :

$$\frac{dC_{COOH}}{dt} = k' C_{esters} C_{eau} \quad (2.5)$$

Où, le terme  $C_{COOH}$ , représente la concentration des chaînes de polymères qui ont des groupes carboxyliques (c'est le premier produit dans l'équation 2.4). Les expressions,  $C_{esters}$  et  $C_{eau}$ , correspondent respectivement à la concentration de liaisons esters et à la concentration de l'eau. Ainsi,  $k'$  est la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse mesurée en  $L \cdot mol^{-1} \cdot jour^{-1}$ . En considérant que le nombre de chaînes des polymères est égal au nombre de groupes carboxyliques par volume, et puisqu'il y a un groupe carboxylique pour chacune des chaînes d'oligomères ou de polymères, la concentration des groupes carboxyliques est égale au nombre de chaînes d'oligomères par volume. Elle peut être résumée par l'expression suivante [15, 18, 64, 65] :

$$C_{COOH} = \frac{\rho}{M_n} \quad (2.6)$$

Où  $\rho$  représente la masse volumique du polymère, et  $M_n$  est la masse moléculaire moyenne en nombre ; celle-ci est le rapport de la masse totale du polymère par le nombre des chaînes de polymères. Par conséquent, l'inverse de la masse moléculaire moyenne en nombre,  $1/M_n$ , est le nombre de chaînes moyennes par unité de masse. En multipliant  $1/M_n$  par la masse volumique, le résultat sera le nombre de chaînes de polymères par unité de volume. La concentration des liaisons esters,  $C_{esters}$ , représente la quantité de liaisons esters dans la matrice polymère par volume. Chaque chaîne de polymère ou d'oligomère contient un nombre de liaisons esters spécifiques qui est relié au nombre de motifs (monomères) de la chaîne. Le nombre moyen de motifs dans une chaîne est défini comme le degré de polymérisation,  $DP$ . Si une chaîne contient  $DP$  motifs, elle contient  $DP-1$  liaisons esters ; cela signifie que la concentration des liaisons esters peut être calculée par [18] :

$$C_{esters} = C_{COOH} (DP - 1) \quad (2.7)$$

En considérant que l'érosion est massique, on peut supposer que l'eau sature tout le matériau, et que la concentration de l'eau est toujours constante. De plus, la masse volumique du polymère ne varie pas significativement durant l'hydrolyse. Aussi, dans les premières étapes de dégradation (avant une perte de masse significative), la concentration de liaisons esters serait constante ; d'où les équations (2.5) et (2.6) qui pourraient se résoudre dans le temps en obtenant l'expression suivante [63, 64] :

$$\frac{\rho}{M_n} = \frac{\rho_0}{M_{n,0}} + k^0 t \quad (2.8)$$

Où,  $M_{n,0}$  est la masse moléculaire moyenne en nombre avant de commencer la dégradation ( $t = 0$ ) et  $M_n$ , est la masse moléculaire moyenne en nombre quelque temps après le début de la dégradation. En plus, la constante de vitesse,  $k^0$ , est égal à  $k' C_{esters} C_{eau}$  et elle est mesurée en  $mol \cdot L^{-1} \cdot jour^{-1}$ . L'équation (2.8) a été utilisée pour représenter la dégradation de matériaux basés sur l'acide polylactique [14]. L'inverse de la masse moléculaire moyenne est tracé en fonction du temps de dégradation (en considérant que la masse volumique ne change pas significativement), ce qui permet d'obtenir la pente de la droite qui représente la constante de dégradation ( $\hat{k}$ ).

Cependant, beaucoup d'études utilisent cette équation modifiée, en ajoutant l'effet autocatalytique des groupes carboxyliques sur l'hydrolyse [63]. Pitt *et al.* (1992) ont proposé la cinétique de troisième ordre pour l'hydrolyse autocatalytique par l'expression suivante [18] :

$$\frac{dC_{COOH}}{dt} = k'' C_{esters} C_{eau} C_{COOH} \quad (2.9)$$

En supposant que  $C_{esters}$  et  $C_{eau}$  sont constantes, l'équation (2.9) devient une expression de pseudo-première ordre :

$$\frac{dC_{COOH}}{dt} = k C_{COOH} \quad (2.10)$$

Où,  $k$  est égal à  $k'' C_{esters} C_{eau}$ . Les constantes cinétiques de premier ( $k$ ) et de troisième ordre ( $k''$ ) sont mesurées, respectivement, en  $jour^{-1}$  et en  $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot jour^{-1}$ . En résolvant l'équation (2.10) en fonction du temps, le comportement de la dégradation hydrolytique s'obtient en fonction de la masse moléculaire moyenne en nombre [18]:

$$M_n = M_{n,0} e^{-kt} \quad (2.11)$$

De l'équation (2.11), on constate que si on trace  $\ln(M_n)$  en fonction du temps, la pente représentera le taux de dégradation,  $k$ . Weir *et al.* (2004) ont comparé l'équation (2.9) et l'équation (2.10) dans leur étude de la dégradation in vitro et in vivo d'échantillons massifs d'acide poly-L-lactide. Ils ont démontré que, même si le meilleur accord pour le comportement de la dégradation est obtenu par le modèle autocatalytique, la réaction non catalysée ne peut pas être écartée totalement parce que la corrélation obtenue est également acceptable [66]. Cependant, le modèle autocatalytique est le plus utilisé. Par exemple,

Zhang *et al.* (1994) ont trouvé des valeurs de  $k$  pour des matrices de PLA, soient :  $k = 0,0183 \text{ jours}^{-1}$  pour le PDLLA et  $k = 0,0447 \text{ jours}^{-1}$  pour le PLLA [14].

Il y a d'autres modifications importantes pour le modèle autocatalytique qui tiennent compte de l'ionisation des groupes carboxyliques. Farrar (2008) a suggéré pour la catalyse acide, que le taux d'hydrolyse soit proportionnel à la concentration des hydrons  $[H^+]$ , lequel dépend de la concentration des groupes carboxyliques comme suit [63] :

$$[H^+] = (K C_{COOH})^{1/2} \quad (2.12)$$

Où  $K$  est la constante de dissociation des groupes carboxyliques. Lyu *et al.* (2007) ont utilisé cette supposition pour obtenir un modèle cinétique alternatif [17] :

$$\left(\frac{1}{DP}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{DP_0}\right)^{1/2} + \frac{1}{2}k''_{2.5}(KC_{ester})^{1/2}C_{eau}t \quad (2.13)$$

Où,  $DP$  est le degré de polymérisation en fonction du temps, et  $DP_0$  est le degré de polymérisation au début de dégradation (au temps  $t = 0$ ). Le degré de polymérisation est le nombre d'unité monomère constituant une macromolécule et est donc une mesure de la masse molaire. En plus,  $k''_{2.5}$  est la constante de la réaction mesurée en  $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot jour^{-1}$ . Le modèle a été évalué en traçant  $(1/M_n)^{1/2}$  en fonction du temps de dégradation. Ils ont démontré que ni l'équation (2.5) ni l'équation (2.9) ne peuvent être utilisées pour l'ajustement linéaire des données obtenues de la dégradation de poly (glycolide-co-lactide). D'ailleurs, ils ont conclu que l'hydrolyse a deux cinétiques avec des taux de réaction différents, la première étant plus lente que la deuxième [17].

La dégradation hydrolytique doit être analysée en visant deux phénomènes fondamentaux : la réaction d'hydrolyse et la diffusion de tous les réactants. Wang *et al.* (2008) ont proposé un modèle phénoménologique pour la dégradation hydrolytique de matrices de polyesters qui tient compte de tels effets [67]. Ils considèrent que la matrice polymérique n'est composée que de quatre espèces : i) des chaînes de polymères amorphes (qui peuvent s'hydrolyser et même se cristalliser) ; ii) des monomères produits par l'hydrolyse ; iii) des chaînes de polymères cristallins qui restent inertes ; et iv) des molécules d'eau qui saturant la matrice pendant la dégradation.

D'ailleurs, l'état de la dégradation est décrit par le comportement de la concentration de liaisons esters dans les chaînes de polymères amorphes ( $C_{esters}$ ), de la concentration de monomères qui se produisent par l'hydrolyse ( $C_{mono}$ ). La fraction de volume cristalline est considérée constante et ne participe donc pas aux équations du modèle. Il est considéré que l'hydrolyse est décrite par deux effets cinétiques : l'hydrolyse non catalytique et l'hydrolyse catalysée par les groupes carboxyliques des oligomères produits. L'hydrolyse est considérée comme une réaction de pseudo premier ordre où les molécules de l'eau hydrolysent les liaisons esters. La réaction est décrite par l'équation 2.9. L'hydrolyse catalytique est causée par la concentration des ions hydrogènes des groupes carboxyliques (équation 2.12). En plus, s'ajoute la diffusion des monomères par la première loi de *Fick*. En résumé, le système est modélisé par le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{dC_{esters}}{dt} = -\left(k^I C_{esters} + k_{1.5}^{II} C_{esters} C_{mono}^{1/2}\right) \\ \frac{dC_{mono}}{dt} = k^I C_{esters} + k_{1.5}^{II} C_{esters} C_{mono}^{1/2} + \text{div}\left[D \text{grad}(C_{mono})\right] \end{cases} \quad (2.14)$$

Où,  $k^I$  et  $k_{1.5}^{II}$  sont les constantes phénoménologiques mesurées, respectivement, en  $\text{jour}^{-1}$  et en  $L^{0.5} \cdot \text{mol}^{-0.5} \cdot \text{jour}^{-1}$ . Le terme  $D$ , est le coefficient de diffusion effective des monomères dans la matrice polymère, qui augmente à mesure que les monomères diffusent. En effet, les sites occupés par des monomères sont remplacés par des pores saturés par le milieu aqueux. Le coefficient de diffusion est calculé par la relation linéaire empirique  $D = D_0(1 + \alpha p)$ , où  $D_0$  est le coefficient intrinsèque de diffusion,  $p$  est la porosité et  $\alpha$  est égal à 4.5. En définissant  $C_{ester0}$  comme la concentration en liaisons esters au début de la dégradation, la porosité est estimée par la relation :

$$p = 1 - \frac{C_{mono} + C_{esters}}{C_{esters0}} \quad (2.15)$$

Par conséquent le coefficient de diffusion effective a été calculé comme suit :

$$D = D_0 \left[ 1 + \alpha \left( 1 - \frac{C_{mono} + C_{esters}}{C_{esters0}} \right) \right] \quad (2.16)$$

Une version du modèle non dimensionnel dont toutes les variables sont normalisées a été évaluée. Les paramètres du modèle  $D_0$ ,  $k^I$  et  $k_{1.5}^{II}$ , sont réduits aux variables non

dimensionnelles  $\bar{D}_0$  et  $\bar{k}^I$ , qui représentent les deux effets qui interagissent dans le processus : la diffusion et la réaction.

Le modèle de Wang *et al.* (2008) présente deux cas extrêmes. Le premier cas se produit quand la diffusion en-dehors de la matrice polymère des produits est très rapide. Dans ce cas, l'hydrolyse non catalytique domine totalement la réaction et la dégradation est relativement lente. Le deuxième cas se produit quand la diffusion des monomères est très lente ou quand l'hydrolyse non catalytique est très rapide. Les monomères produits restent dans la matrice, ce qui permet de catalyser l'hydrolyse. Pourtant, la réaction est contrôlée par le taux de réaction autocatalytique.

Les résultats quantitatifs de cette analyse ont été représentés au moyen de courbes de biodégradation obtenues par la résolution numérique du modèle non dimensionnel pour deux types de pièces du PLA : des plaques minces et des tiges cylindriques aux dimensions normalisés (Figure 2.8).

Les courbes montrent quatre (4) zones différentes :

- La zone A, est celle où sont impliqués les deux phénomènes réaction-diffusion, il faut donc résoudre le système donné par l'équation (2.14).
- La zone B, (où les valeurs de  $\bar{D}_0$  sont élevées) est celle où la diffusion des monomères en dehors de la matrice implique que la réaction est contrôlée par l'hydrolyse non catalytique. C'est le cas où l'équation (2.3) peut être utilisée pour décrire le comportement de la réaction, parce qu'il n'y a pas d'effet autocatalytique.
- La zone C représente la zone de diffusion lente, où la dégradation est contrôlée par l'hydrolyse autocatalytique.
- La zone D, est celle où l'hydrolyse non catalytique est la plus rapide ; elle contrôle donc la dégradation. Le modèle de Wang *et al.* (2008) représente une bonne estimation pour décrire les différents aspects liés à la dégradation hydrolytique, surtout parce que la courbe de dégradation peut être utilisée dans la conception d'expériences de dégradation, ce qui permettra de choisir les équations du modèle adéquat pour suivre le comportement des variables impliquées.

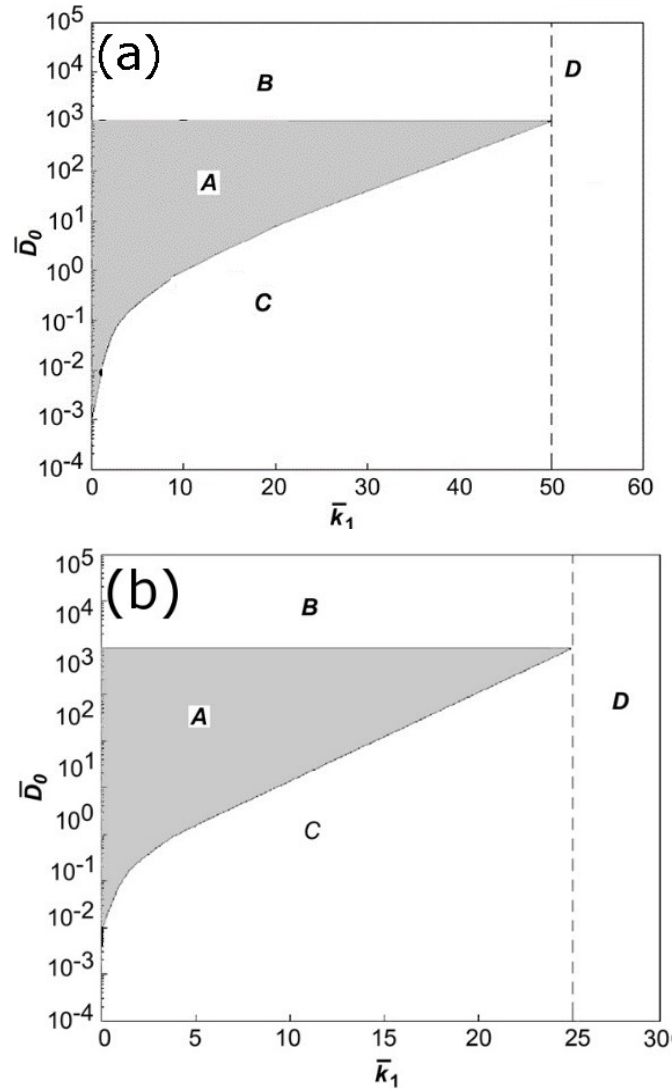


Figure 2.8. Courbes de biodégradation obtenues numériquement par Wang *et al.* (2008), dans son modèle phénoménologique pour : a) une plaque mince et b) une tige cylindrique [67].

Ce modèle manque de rigueur dans la description exacte de la scission de chaînes, puisqu'il suppose que les produits de l'hydrolyse sont des monomères. Toutefois, la scission des chaînes est aléatoire et homogène (érosion massive), cela signifie que les produits sont des oligomères de différentes longueurs de chaînes. C'est un fait bien connu que le degré de cristallisation augmente de manière significative pendant la dégradation de polymères biodégradables [62, 68]. Han *et al.* (2009) ont proposé un modèle modifié qui incorpore la cristallisation au système réaction-diffusion [69]. Dans ce nouveau modèle, la fraction de volume cristallin ( $X_c$ ) ne reste pas constante et elle fait partie du système d'équations. La concentration des liaisons esters ( $C_{esters}$ ) et la concentration de monomères ( $C_{mono}$ ),

qui sont reliées au volume de toute la matrice (un polymère semi-cristallin), sont ajustées au volume amorphe de la matrice. Le système est représenté par des équations qui tiennent compte de l'effet de la dégradation de même que de la cristallisation. Selon ce modèle, la dégradation/diffusion est représentée par le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{dC_{esters}}{dt} = - \left( k^I C_{esters} + k_{1.5}^{II} \frac{C_{esters} C_{mono}^{1/2}}{(1-X_c)^{1/2}} \right) - \frac{C_{esters}}{1-X_c} \frac{dX_c}{dt} & (a) \\ \frac{dC_{mono}}{dt} = k^I C_{esters} + k_{1.5}^{II} \frac{C_{esters} C_{mono}^{1/2}}{(1-X_c)^{1/2}} + \text{div} \left[ D \text{grad}(C_{mono}) \right] & (b) \end{cases} \quad (2.17)$$

Grâce aux termes qui incluent la fraction de volume de cristallisation,  $X_c$ , le système d'équations doit être couplé aux équations de la cristallisation. La cristallisation est modélisée par un système d'équations dérivées de la théorie d'*Avrami*, qui doivent être couplées au système (2.17) [69] :

$$\begin{cases} \frac{dX_c}{dX_{ext}} = [1 - X_c]^\lambda & (a) \\ \frac{dN}{dt} = -\xi N - \frac{N}{1-X_c} \frac{dX_c}{dt} + \frac{N_0}{C_{e0}} \frac{dR_m}{dt} & (b) \\ X_{ext} = \int_0^t \alpha r_{max}^3 \left( 1 - e^{-\frac{G}{r_{max}}(t-\tau)} \right)^3 \xi N(\tau) N_A dt & (c) \end{cases} \quad (2.18)$$

Où  $\alpha$  est un constant linéaire qui dépend de la forme du cristal,  $r_{max}$  est la taille maximale des lamelles cristallisées,  $G$  est le taux de croissance linéaire et  $N_A$  est le nombre d'*Avogadro*. L'expression 2.18.a représente la relation entre le degré de cristallinité,  $X_c$ , et la fraction volumique prolongée des cristaux,  $X_{ext}$ , à savoir, la fraction volumique que l'on obtiendrait si les sphérulites pouvaient apparaître et croître sans contrainte, indépendamment les uns des autres. L'expression 2.18.b est l'équation de la cristallisation des noyaux. Cette équation est modifiée et adaptée au comportement de la cristallisation causée par la scission des chaînes ; où,  $\xi$  représente la probabilité qu'un noyau redevienne actif pendant le temps  $dt$  ;  $R_m$  est le taux de moles des monomères produites par volume de polymère semi-cristallin, et  $C_{esters0}$ , est la concentration initiale de liaisons esters. Finalement, l'expression 2.18.c permet de calculer la fraction volumique prolongée du cristal.



Le modèle a été validé en utilisant des données expérimentales pour l'acide polylactique et ses copolymères à différents degrés de cristallisation [69]. Ils ont démontré que le modèle est en accord avec les données expérimentales jusqu'à la dernière partie de la dégradation. Ils ont construit aussi la même carte de biodégradation que celle de Wang *et al.* (2008) la Figure 2.9 illustre la carte de dégradation obtenue pour le modèle de Han *et al.* (2009). Les quatre zones de biodégradation qui correspondent au modèle de Wang *et al.* (2008) et la nouvelle zone A construite pour des polymères semi-cristallins ont été obtenues grâce à la solution numérique du modèle sans dimension.

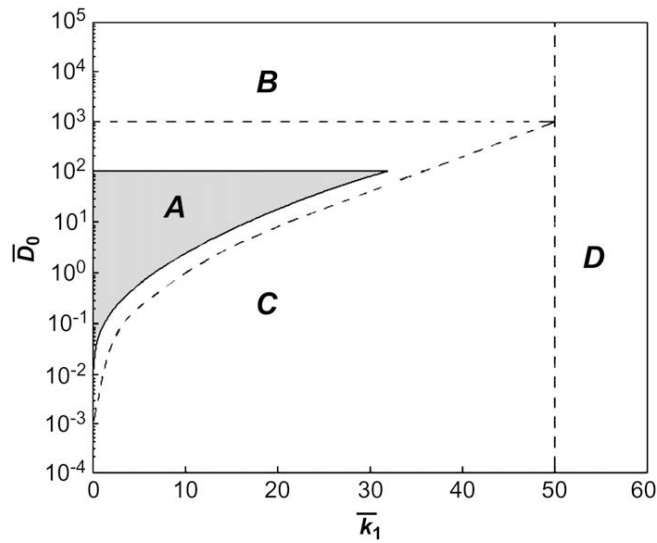


Figure 2.9. Courbe de biodégradation pour une plate de longueur infinie qui montre le mécanisme de biodégradation en fonction de  $\bar{D}_0$  et  $\bar{k}_1$  [69].

### 2.3.2 Effet de la température dans les modèles cinétiques d'hydrolyse

La température a pour effet d'accélérer la dégradation hydrolytique [17, 61, 62]. L'effet de la température sur la constante de vitesse d'une réaction suit généralement le comportement de la classique équation d'Arrhenius :

$$k = k_0 e^{-(E/RT)} \quad (2.19)$$

Où,  $k_0$  est le facteur de fréquence qui porte les mêmes unités que celles de la constante de vitesse de la réaction,  $E$  est l'énergie d'activation en  $J \cdot mol^{-1}$ ,  $R$  est la constante universelle de gaz en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  et  $T$  est la température absolue en  $K$ .

L'effet de la température sur la vitesse de dégradation hydrolytique dépend fortement de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Les propriétés des polymères changent drastiquement après la  $T_g$  [70]. Lyu *et al.* (2007) ont étudié la dégradation hydrolytique des échantillons amorphes de PLA à différentes températures (37°C, 55°C, 70°C et 90°C). Ils ont démontré qu'à des températures supérieures à la  $T_g$ , l'effet de la température sur la constante de vitesse de dégradation n'obéit pas à l'équation d'Arrhenius [17]. Ils ont démontré que l'équation de *Vogel-Tammann-Fulcher* (VTF) permet de bien décrire l'effet de la température sur le processus de dégradation [17]. L'équation de VTF est écrite comme suit [71]:

$$k = k_0 e^{-[E/R(T-T_s)]} \quad (2.20)$$

Où,  $T_s$  est une température de référence, pour laquelle l'entropie de conformation des chaînes du polymère devient zéro. C'est la température de référence thermodynamique pour de petites molécules. Cette température de référence est souvent considérée 50°C au-dessous de la  $T_g$  [72]. Lyu *et al.* (2007) ont évalué les paramètres de l'équation 2.20 en supposant une température de référence  $T_s = 273 \text{ K}$ . Ils ont estimé la valeur du facteur  $E/R$  égale à 390 K. La valeur de  $k_0$  a été estimée en utilisant deux équations cinétiques. Ils ont trouvé  $k_0' = 1.94 \times 10^{-9} \text{ L/mol}\cdot\text{jour}$  en supposant une équation cinétique de deuxième ordre (l'équation 2.8) et  $k_0 = 7.8 \times 10^{-6} \text{ jour}^{-1}$  en utilisant une équation cinétique de pseudo premier ordre (l'équation 2.11) [17].

Hang *et al.* (2009) [73] ont analysé les données obtenues par Lyu *et al.* (2007) [17] avec le modèle modifié de Wang *et al.* (2008) (l'équation 2.17). En considérant que : i) le PLA reste amorphe pendant la dégradation, ii) la perte de masse est négligeable et iii) la réaction est considérée autocatalytique, le système réactif devient :

$$\begin{cases} \frac{dR_s}{dt} = k_{1.5}^{II} C_{esters} C_{olig}^{1/2} & (a) \\ \frac{dC_{esters}}{dt} = - \frac{dC_{olig}}{dt} & (b) \\ \frac{C_{olig}}{C_{esters0}} = \alpha \left( \frac{R_s}{C_{esters0}} \right)^\beta & (c) \end{cases} \quad (2.21)$$

Où,  $R_s$  représente la concentration de la scission des chaînes,  $C_{olig}$  est la concentration des oligomères capables de catalyser la réaction d'hydrolyse. L'équation 2.21(c) représente une

relation empirique entre la scission des chaînes et la production des oligomères. Les termes  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres empiriques.

Hang *et al.* (2009) ont varié systématiquement les valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $k_{1.5}^H$  jusqu'à ce que les données expérimentales soient représentées par le système des équations 2.21. Ils ont confirmé que l'équation de VTF décrit l'effet de la température sur le modèle de dégradation hydrolytique [73].

## 2.4 Les essais expérimentaux d'hydrolyse du PLA

La méthode généralement utilisée pour étudier l'hydrolyse du PLA consiste à exposer l'échantillon à une solution aqueuse dans laquelle seront fixés les forces ioniques, le pH et la température. Ensuite, les échantillons hydrolysés sont prélevés de la solution pour les caractériser par différentes techniques [14, 15, 52, 56, 57, 61, 62, 68, 74–78].

Il y a différents types d'analyse dépendamment de l'application future du polymère à évaluer. On peut citer à titre d'exemple : a) l'hydrolyse *in vitro*, b) l'hydrolyse *in vivo*, c) l'hydrolyse en milieu acide et basique, d) l'hydrolyse en compostage et e) l'hydrolyse enzymatique. Les variables à mesurer pendant la dégradation sont : a) la perte de masse, b) la réduction de la masse molaire, c) les propriétés thermiques, d) les propriétés mécaniques, e) la morphologie, f) la cristallinité et g) la concentration des produits de dégradation. Nous discuterons maintenant brièvement de chacune de ces techniques.

### 2.4.1 Hydrolyse *in vitro*

Si le polymère est évalué dans le but d'être utilisé comme implant dans le corps humain, la méthode à suivre se base, généralement, sur la norme internationale ISO 15814:1999 (*Implants for surgery - Copolymers and blends based on polylactide - In vitro degradation testing*). Les échantillons peuvent être des films, des baguettes et des plaques (des barres de  $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ). Les échantillons sont placés dans une solution tampon phosphate saline généralement à 0.1M (pH de 7.4), avec un ratio de la solution qui atteint entre 30 et 100 fois la masse du polymère. La température est fixée à 37°C. La durée des essais peut varier entre 8 et 100 semaines, dépendamment de la dégradabilité des échantillons. Les échantillons hydrolysés sont retirés de la solution régulièrement pour être caractérisés [15, 52, 78, 79].

### 2.4.2 Hydrolyse in vivo

Ce type d'analyse a pour but d'évaluer l'hydrolyse des dispositifs dans le corps d'animaux, tels des souris ou/et des lapins [66]. Les conditions ne seront pas spécifiées ici parce que ces analyses ne seront pas utilisées dans cette recherche.

### 2.4.3 Hydrolyse en milieu acide et alcalin

Jung *et al.* (2006) ont étudié l'hydrolyse acide et alcaline d'échantillons de polycaprolactone (PCL), de polypropylène carbonate (PPC) et de PLA préalablement mis en solution dans du tétrahydrofurane (THF). Ils ont contrôlé le pH des solutions par l'ajout d'acide ou de base et ont suivi la dégradation hydrolytique en mesurant la viscosité relative en fonction du temps (pendant 25 jours). Pour ce, les solutions étaient séchées avec du sulfate de magnésium anhydre. Ensuite, les solutions étaient filtrées. Le solvant était enlevé par évaporation et les produits étaient nettoyés avec de l'eau. Après la filtration, les produits étaient séchés sous vide puis on effectuait la mesure de viscosité à l'état fondu à 30°C [75].

Tsuji *et al.* (2002) ont étudié l'hydrolyse acide des films de PLLA pendant 300 jours à 37°C. Le pH était de 2.0 dans une solution d'acide chlorhydrique à 0.01N [56]. Le milieu d'hydrolyse contenait 0.02% en masse d'azide de sodium pour prévenir le développement de bactéries [52]. Après l'hydrolyse, les films de PLLA ont été nettoyés avec de l'eau distillée, ensuite ils ont été séchés sous vide pendant 14 jours [56]. Les auteurs ont suivi la perte de masse, la réduction de la masse molaire et le développement de la cristallinité durant l'hydrolyse.

### 2.4.4 Hydrolyse en compostage

Kijchavengkul *et al.* (2010) ont fait des études de la vitesse de biodégradation et d'hydrolyse de polymères aliphatiques aromatiques [80]. Ils ont utilisé la vermiculite pour simuler la texture et la rétention de l'eau du compostage. Des disques (diamètre de 0.0254 m et 38.1  $\mu$ m d'épaisseur) de poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) ont été placés dans des cellules de migration FDA constituées de verres ambre de 40 ml. Les cellules ont été remplies de 35 ml d'un mélange de vermiculite (50% d'humidité) et d'une solution tampon phosphate salin (pH 8.0). La température a été ajustée à 58 °C et les essais ont duré 45 jours. Durant l'hydrolyse, ils ont mesuré : la masse molaire par chromatographie d'exclusion

stérique (en anglais, *Gel Permeation Chromatography* ou *GPC*), les changements structuraux par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou *FTIR*, de l'anglais *Fourier Transform Infrared*) et la minéralisation par respirométrie.

## 2.5 Le Poly(méthacrylate de méthyle), PMMA

Le poly(méthacrylate de méthyle), PMMA, est un polymère thermoplastique, issu de la polymérisation par polyaddition du méthacrylate de méthyle, MMA. Il est connu, entre autres caractéristiques, par sa transparence, sa facilité de mise en forme et sa résistance au vieillissement par la lumière UV [84]. Le PMMA a plusieurs noms commerciaux dont le plus connu est le Plexiglas® du groupe ARKEMA.

### 2.5.1 La structure chimique du PMMA

L'unité monomère du PMMA, le MMA est un ester méthylique de l'acide méthacrylique. Le MMA est un liquide incolore dont la principale utilisation est la production du PMMA. La Figure 2.10 montre les structures chimiques du MMA et du PMMA. Ainsi, le PMMA présente trois isomères de configuration qui diffèrent l'un de l'autre par la position du groupement ester (-COOCH<sub>3</sub>).

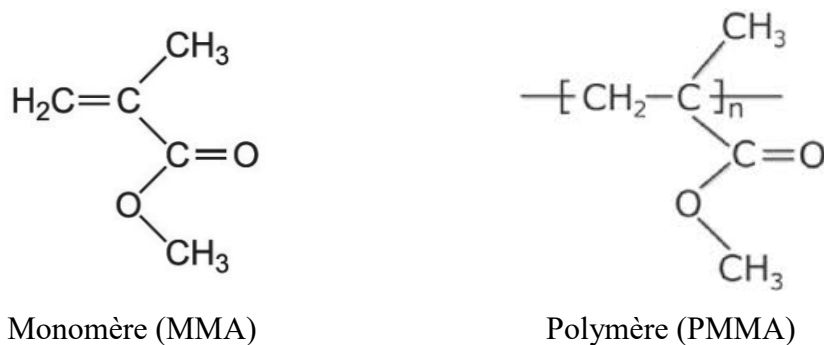


Figure 2.10. Structures du MMA et du PMMA.

La tacticité d'un polymère acrylique, tel que le PMMA, est déterminée par la succession des groupements substituants par rapport à la chaîne aliphatique principale. La Figure 2.11 montre les trois isomères de conformation du PMMA : le PMMA isotactique, *i*-PMMA ; le PMMA *syndiotactique*, *s*-PMMA ; et le PMMA *atactique*, *a*-PMMA. Le PMMA a une

configuration dite *isotactique*, si tous les groupements ester sont situés du même côté du plan défini par l'ensemble des atomes de la chaîne principale. Par contre, il est dit *syndiotactique* si tous les groupements ester sont répartis alternativement d'un côté et de l'autre du plan défini par la chaîne principale. Une répartition aléatoire de ces groupements esters lui confère alors le nom d'*atactique*. En réalité, la tacticité du PMMA est caractérisée par la longueur des séquences *isotactiques* et *syndiotactiques*, du fait des imperfections.

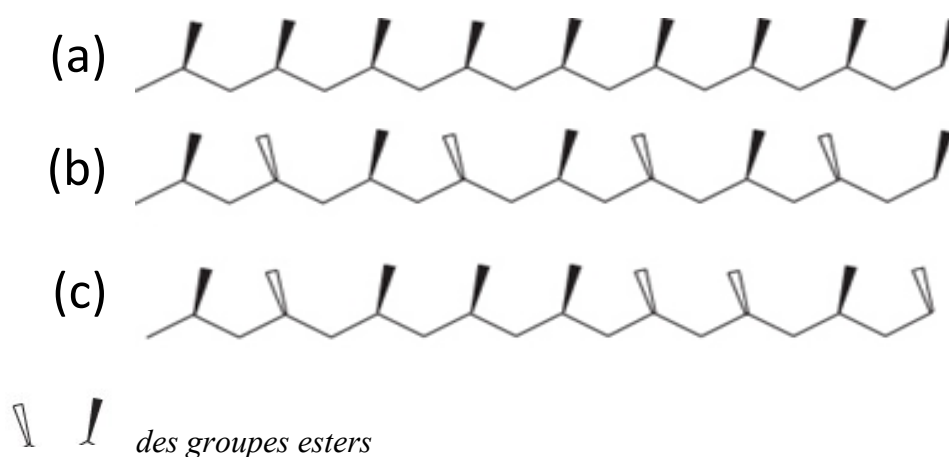


Figure 2.11. Représentation schématique de la tacticité du PMMA : a) PMMA *isotactique*, b) PMMA *syndiotactique* et c) PMMA *atactique*.

## 2.5.2 Propriétés du PMMA

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse se situe entre 55 et 130 °C [85]. La tacticité du PMMA influe, entre autres, les propriétés mécaniques [86] et thermiques [87, 88]. Par exemple, sa nature amorphe, dépend de la tacticité dans l'ordre suivant : *s*-PMMA > *a*-PMMA > *i*-PMMA, car les températures de transitions vitreuses diminuent dans le même ordre : 130°C > 110°C > 55°C, respectivement [85]. Grâce à ses propriétés, le PMMA est utilisé dans plusieurs domaines tels que les applications biomédicales, les applications optiques et des applications dans la construction, entre autres. Le PMMA a une densité de 1,18 g/cm<sup>3</sup>. Il est soluble dans plusieurs solvants dont le chloroforme, le di-éthylène glycol, l'acétone, le benzène, le diméthylformamide (DMF), le tétrahydrofurane (THF), le dioxane, l'acétate d'éthyle, le toluène et le trichloroéthane [85].

Par rapport aux propriétés mécaniques, le PMMA a un module de traction élevé et une faible élongation à la rupture. Parmi les polymères thermoplastiques, le PMMA a une des plus fortes résistances aux rayures [85].

### **2.5.3 Dégradation chimique du PMMA**

Le PMMA ne souffre d'aucune dégradation hydrolytique, ni en milieu alcalin ni en milieu neutre à 37°C [85, 89, 90]. En fait, la chaîne principale du PMMA n'est pas sujette à l'hydrolyse puisque le PMMA est un polymère d'addition. Les groupes pendants d'ester méthylique peuvent cependant être hydrolysés dans des conditions extrêmes, par exemple en présence d'acide sulfurique. La dégradation transforme alors le PMMA en poly(acide méthacrylique), PMAA [85].

Le PMMA subit une décomposition thermique aux températures supérieures à 220°C [91]. La dégradation thermique du PMMA entraîne une réduction de la masse molaire et, lors d'une exposition extrême en milieu anaérobie, pourrait mener à la décomposition sous forme de monomère. En présence d'oxygène, les principaux produits de la dégradation thermique à 260°C sont : le 2 méthyl-oxirane, l'acide carbonique, l'ester méthylique et le diméthyle-itaconate.

## **2.6 Le mélange PLA/PMMA**

Le mélange de polymères constitue actuellement la méthode la plus simple et la moins coûteuse pour développer des matériaux ayant des propriétés améliorées. En effet, comparée avec une synthèse chimique, la mise en œuvre est assez simple et permet de produire des mélanges dont les propriétés peuvent parfois permettre de combiner les caractéristiques positives de chaque constituant. Le mélange PLA/PMMA a une caractéristique qui le rend particulièrement intéressant. C'est le fait que, contrairement à la majorité des mélanges polymères qui sont immiscibles, le PLA et le PMMA peuvent, dans certaines conditions, former un mélange miscible [28, 30, 31, 89, 90, 92–95].

### **2.6.1 Miscibilité des mélanges PLA/PMMA**

Les polymères conduisent rarement à des mélanges complètement miscibles. Le mélange PLA/PMMA déroge à cette règle puisque dans certaines conditions, il montrera de la

miscibilité. Celle-ci va dépendre de : a) la stéréochimie des homopolymères qui constituent le mélange, b) de la méthode de préparation du mélange c) de la masse molaire des homopolymères, d) de la température et e) de la composition. Une des principales manifestations de la miscibilité a trait à la température de transition vitreuse, la  $T_g$ , du mélange. Si la mélange est immiscible, chaque composant forme sa propre phase et conserve donc ses propriétés intrinsèques. Ainsi, chaque phase maintiendra sa valeur de  $T_g$  et un thermogramme, obtenu par calorimétrie différentielle à balayage (ou encore *DSC*, de l'anglais *Differential Scanning Calorimetry*) de ce mélange immiscible montrera les transitions associées à chacun des matériaux. Au contraire, si le mélange est miscible, le système exhibera une seule valeur de température de transition vitreuse qui se trouvera entre les valeurs des deux homopolymères qui constituent le mélange. Dans ce cas, la miscibilité du mélange peut être évaluée en utilisant l'équation de *Gordon-Taylor* [96]. L'équation de *Gordon-Taylor* est, parmi les théories qui décrivent la dépendance de la  $T_g$  du mélange avec la composition, le modèle le plus utilisé :

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}}{w_1 + w_2 k_{GT}} \quad (2.22)$$

Où  $T_g$ ,  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  sont les températures de la transition vitreuse du mélange, du composé 1 et 2, respectivement ;  $w_1$  et  $w_2$  sont les fractions massiques des composés 1 et 2, respectivement. La constante  $k_{GT}$  est un paramètre empirique et adimensionnel qui s'ajuste selon le mélange. La valeur de  $k_{GT}$  a été souvent interprétée comme une mesure de l'interaction entre les deux polymères [28, 29, 92]. Les valeurs de  $k_{GT}$  pour le système PLA/PMMA se trouvent entre 0.25-0.5 [28–30, 89, 90, 92, 94, 97].

### **Mélange en solution**

La préparation de mélanges de polymères en solution commence par la dissolution des deux composants dans un solvant commun suivie soit d'une précipitation (solution/précipitation), soit de l'évaporation du solvant (solution-casting). La miscibilité des systèmes aPLA/PMMA et cPLA/PMMA préparés par mélange en solution a été étudiée à travers leurs comportements thermiques [28, 92]. Par exemple, la miscibilité du mélange aPLA/PMMA, préparé via solution/précipitation, a été démontrée [28, 92]. Cependant, il n'y a pas de consensus par rapport à la miscibilité du même système, aPLA/PMMA, préparé par solution/casting. En effet, Eguiburu *et al.* (1998) ont trouvé que le mélange aPLA/PMMA,



préparé par solution-casting en utilisant le dioxane comme solvant, a montré une seule température de transition vitreuse [28]. Au contraire, Zhang *et al.* (2003) ont retrouvé deux températures de transition vitreuse pour le même mélange mais en utilisant le chloroforme comme solvant [92]. Samuel *et al.* (2013) ont suggéré que les causes de ce résultat discordant ont été les interactions des homopolymères avec le solvant [31].

La miscibilité du mélange cPLA/PMMA a montré un comportement différent. Par exemple, en utilisant le dioxane comme solvant, des mélanges cPLA/PMMA ont été préparés via solution-casting [28, 92]. Les résultats de l'analyse thermique par DSC ont révélé la miscibilité partielle entre les deux homopolymères. En effet, le mélange a montré deux valeurs de  $T_g$  légèrement différentes des valeurs des températures de transition vitreuse de chaque homopolymère en état pur. Chaque température a été associée à une « micro-domaine » riche en homopolymère y correspondant [28, 92]. Lorsque les mélanges ont été réchauffés jusqu'à 200°C et refroidis rapidement par DSC, une seule température de transition vitreuse a été retrouvée [28]. Le même système cPLA/PMMA a été préparé par solution-casting en utilisant le chloroforme comme solvant [31]. Les mélanges ont montré deux valeurs de température de transition vitreuse. Les auteurs ont considéré les valeurs correspondant à celles des homopolymères en état pur. L'immiscibilité de ces mélanges a persisté même après le réchauffage jusqu'à 210°C. Néanmoins, après le réchauffage jusqu'à 250°C, les deux températures de transition vitreuse ont commencé à s'éloigner de celles des homopolymères correspondants [31]. Étant donné que le cPLA est semi-cristallin, le développement de la cristallinité durant la formation du mélange joue un rôle fondamental dans la miscibilité des deux homopolymères [28]. En effet, la tendance du cPLA à cristalliser a été considérée comme la force motrice qui amène à la séparation du mélange en deux micro-domaines ségrégués [28].

### **Mélanges en état fondu**

Le comportement du système cPLA/PMMA est drastiquement différent en état fondu. Soit par extrusion [31, 90, 95], soit par mélangeur interne de type Brabender® [29, 89] des mélanges cPLA/PMMA ont été préparés en état fondu [30, 31, 90, 95]. Afin de garantir la dispersion d'un composant dans l'autre, la température d'extrusion utilisée a été choisie entre 180 et 215 °C [29, 31, 89, 90, 95, 98]. Des températures plus élevées que 215°C ne sont pas recommandées car le cPLA est très sensible à la dégradation thermique [99]. Étant donné

que le PMMA est très visqueux et que sa  $T_g$  se trouve autour de 115°C, des températures d'extrusion inférieures à 180°C ne garantissent pas une bonne dispersion. La miscibilité de mélanges cPLA/PMMA en état fondu a été étudiée par quelques auteurs [29, 31, 89, 90, 98]. Tandis que certains ont trouvé une seule température de transition vitreuse [31, 89, 90], d'autres en ont trouvé deux [29, 30]. Ces résultats contradictoires ont été associés à la masse molaire du PMMA [29]. En effet, la masse molaire du PMMA utilisé par Anakabe *et al.* (2015) était de 70 000 g/mol [29] tandis que Samuel *et al.* (2013) ont utilisé deux valeurs plus petites, 37 000 et 52 000 g/mol [31]. Le *et al.* (2006) ont rapporté l'immiscibilité de ce système [30]. Malheureusement, ils n'ont pas indiqué la valeur de la masse molaire du PMMA.

## 2.6.2 Hydrolyse des mélanges PLA/PMMA

Il n'y a que deux travaux publiés sur l'hydrolyse des mélanges PLA/PMMA. Des mélanges préparés en état fondu ont été hydrolysés à 37°C en milieu alcalin [89, 90]. Dans le premier de ces travaux, des échantillons commerciaux de PLA ( $M_w = 3.2 \times 10^5$  g/mol) et de PMMA ( $M_w = 1.0 \times 10^5$  g/mol) ont été mélangés dans un malaxeur à rouleaux (*two roll mill*) à 180°C [90]. La miscibilité de ces mélanges a été confirmée par la présence d'une seule  $T_g$  obtenue par calorimétrie (DSC) et par analyse mécanique dynamique (*DMA, Dynamical Mechanical Analysis*). Une valeur de  $k_{GT} = 0.4$  de la constante de Gordon-Taylor a été obtenue. Ensuite, des films de 0.5 mm d'épaisseur, obtenus par compression, ont été hydrolysés en solution de 1M de NaOH. Les auteurs ont suivi la perte de masse et l'absorption d'eau des mélanges PLA/PMMA en diverses proportions (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 70/30 et 0/100) durant 150 heures d'hydrolyse.

La Figure 2.12 montre la perte de masse durant l'hydrolyse des mélanges PLA/PMMA ainsi que l'effet du contenu en PMMA sur le taux de dégradation hydrolytique. La dégradation des mélanges a été fortement contrôlée par le contenu de PMMA, tandis que le PMMA pur n'a pas été dégradé de tout. Les courbes de perte de masse (Figure 2.12a) ont atteint un plateau qui correspondait au contenu initial de PLA dans le mélange. Cela veut dire que tout le PLA dans les mélange a été dégradé. Afin d'évaluer la vitesse de dégradation, le taux de dégradation des mélanges a été défini comme la pente de la courbe de perte de masse. La Figure 2.12b montre le taux de dégradation des mélanges en fonction de la teneur massique en PMMA. Étonnamment, la dégradation des mélanges avec une teneur en PMMA

inférieure à 30% en masse est plus rapide que celle du PLA pur et que celle des mélanges avec une teneur supérieure à 30% de PMMA. Les changements visuels des échantillons sélectionnés ont aussi été discutés.

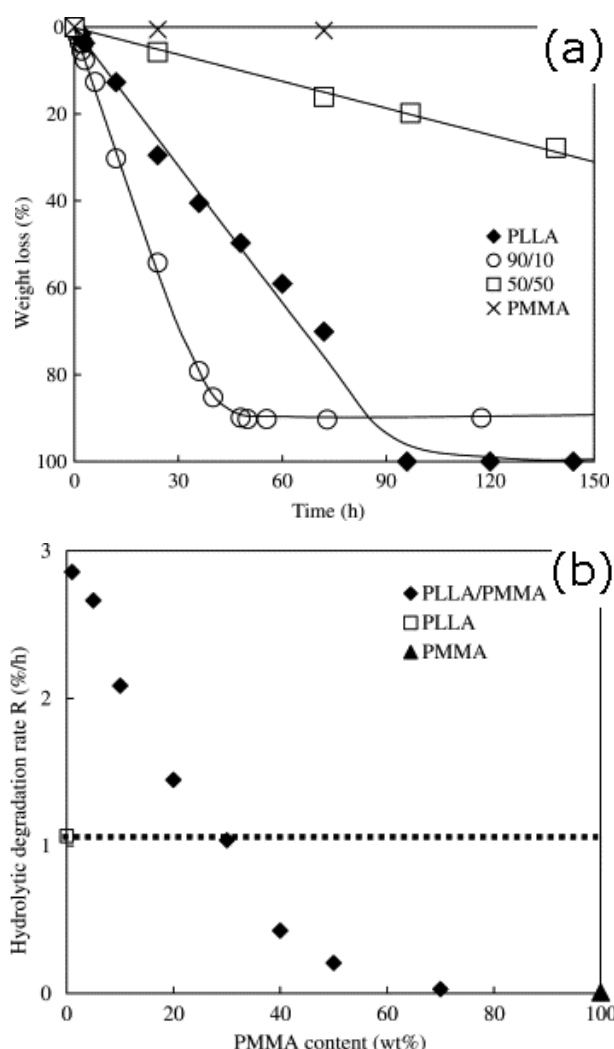


Figure 2.12. Résultats obtenus par Shirahase *et al.* (2006) durant l'hydrolyse des mélanges PLA/PMMA à 37°C en milieu alcalin : a) perte de masse en fonction du temps b) taux de dégradation en fonction de la teneur en PMMA [90].

La Figure 2.13 montre des photos des échantillons hydrolysés. Après 36 heures d'hydrolyse, le mélange composé à 90% de PLA (10% de PMMA) a montré deux parties : le cœur ('core part') et la couche externe ('exfoliating part') qui pouvaient être délamés. L'analyse de spectroscopie infrarouge (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) a montré que le cœur était constitué par le mélange PLA/PMMA, tandis que la couche externe était

formée, principalement, par le PMMA. Les dimensions du même mélange avaient significativement diminué après 50 heures d'hydrolyse. Cependant, ils ont gardé la forme carrée du départ. Les thermogrammes obtenus par DSC pour les échantillons dégradés du mélange contenant une teneur massique de 10% en masse de PMMA ont été analysées. Il a été conclu qu'aucune cristallisation n'avait eu lieu durant l'hydrolyse en milieu alcalin à 37°C.

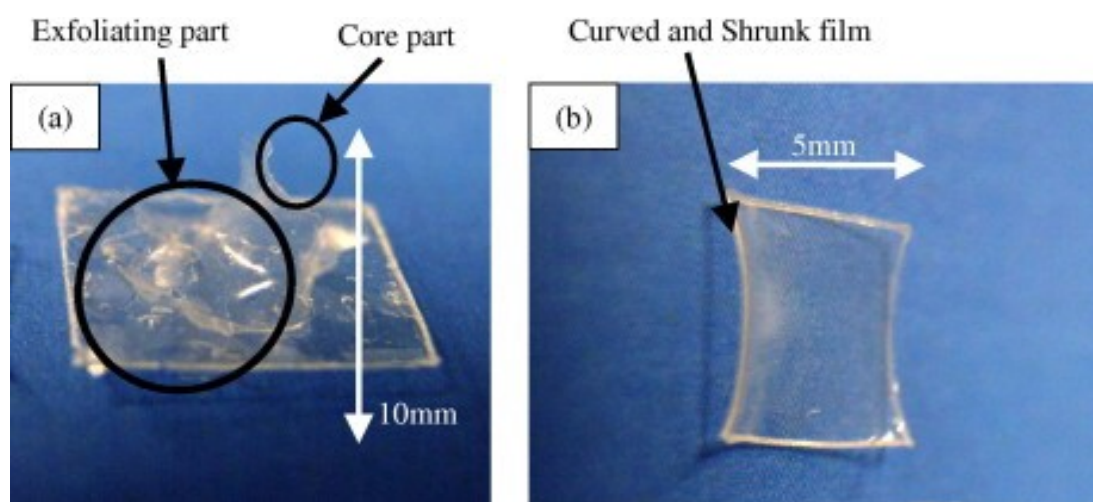


Figure 2.13. Photos des films du mélange PLA/PMMA (90/10) hydrolysés en milieu alcalin : a) après 36 heures b) après 50 heures [90].

Kucharczyk *et al.* (2011) ont préparé des mélanges de PLA/PMMA à 180°C avec un mélangeur interne puis pressé des plaques de 1 mm d'épaisseur par moulage en compression [89]. L'analyse DSC a montré une seule température de transition vitreuse pour le deuxième chauffage de tous les mélanges. La constante de *Gordon-Taylor* était de  $k_{GT} = 0.28$ . Les échantillons ont été immergés pendant 250 heures dans des solutions 1M de NaOH à 37°C. L'évolution de la perte de masse montre que, après 250 heures, les courbes de perte de masse de tous les mélanges ont atteint un plateau. Au contraire de Shirahase *et al.* (2006), la masse perdue après l'hydrolyse n'a jamais excédé le contenu initial en PLA dans le mélange. Ils ont attribué ce résultat à une encapsulation du PLA dans le PMMA qui aurait protégé le PLA du milieu d'hydrolyse.



## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

Dans cette section, nous développerons des aspects plus détaillés sur la méthodologie expérimentale présentée dans les articles. Les essais d'hydrolyse ont eu lieu au laboratoire de caractérisation de polymères du Département de génie chimique et de génie biotechnologique de l'Université de Sherbrooke. Les essais de caractérisation ont été réalisés dans les laboratoires de génie chimique et dans le Centre de caractérisation des matériaux (CCM) de l'Université de Sherbrooke.

### 3.1 Matériaux et préparations des échantillons

#### 3.1.1 Matériaux

Deux polylactides et un polyméthacrylate de méthyle ont été utilisés dans cette étude. Les deux PLA sont des grades commerciaux (Ingeo 4032D et Ingeo 8302D) fabriqués par NatureWorks LLC. Ces deux grades ont été choisis parce qu'ils diffèrent en leur teneur de l'isomère *D*-. Le PLA 4032D contient seulement 2% en masse de *D*-Lactate (*D*-LA) et peut donc cristalliser lors du refroidissement alors que le grade 8302D contient environ 10% en masse de *D*-LA, et est par conséquent considéré totalement amorphe. Le PMMA était le Altuglas V826 fourni par la compagnie Arkema. Il s'agit d'un homopolymère de méthyl méthacrylate destiné à des applications en extrusion et en moulage par injection.

#### 3.1.2 Séchage

Le PLA est très susceptible à la dégradation thermique s'il est humide lorsqu'il est porté à l'état fondu. Afin de minimiser cet effet, le PLA et le PMMA utilisés dans cette recherche ont été séchés sous vide durant 24 heures à 40°C avant toute mise en forme ou avant chaque caractérisation. Ainsi, les échantillons hydrolysés, après le rinçage minutieux avec de l'eau distillée, ont été également séchés pendant 5 *jours* à 40°C. La procédure consiste à déposer les matériaux humides dans des contenants en aluminium qui sont introduits dans le four du laboratoire qui est ensuite mis sous vide.

### 3.1.3 Préparation des mélanges par extrusion

Les mélanges PLA/PMMA ont été préparés par extrusion avec une extrudeuse de laboratoire, modèle RK1 de la marque Readco Kurimoto, LLC®, (RK1 Lab Size Continuous Processor ou RK1-CP). L'unité RK1-CP est une extrudeuse bi-vis de type co-rotative avec un diamètre de 2.49 cm (0.98') et un rapport (L/D) égale à 10. La configuration des vis est montrée dans la Figure 3.1.

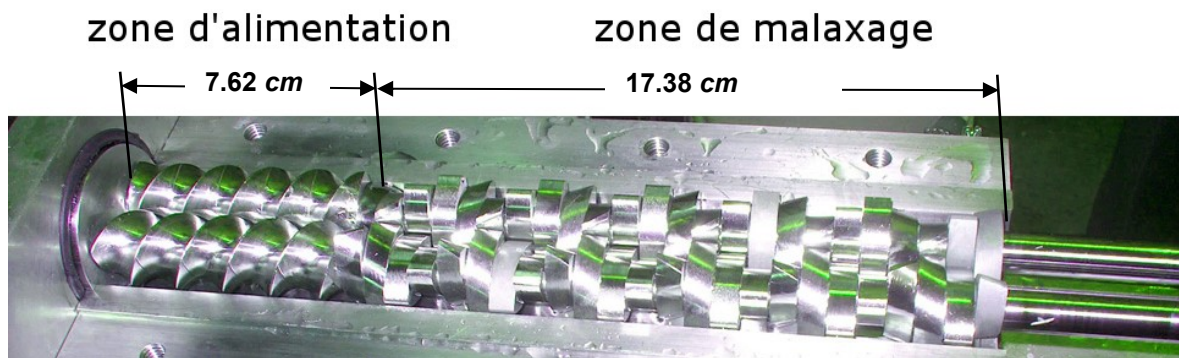


Figure 3.1. Configuration des vis utilisés par l'unité d'extrusion, RK1-CP

Avant l'extrusion, des petites portions (200 g) des mélanges solides de PLA/PMMA sont préparées et brassées à la main dans des contenants de plastique fermés. Par la suite, les contenants sont vidés dans un alimentateur volumétrique continu (*'volumetric feeder'*) lequel donne un débit volumique constant à l'extrudeuse. Le mélange extrudé est refroidi à l'air au fur et à mesure qu'il sort de l'extrudeuse. L'extrusion s'effectue à 200°C et à une vitesse de rotation de 40 rpm. Le débit massique du produit extrudé est compris entre 5 g/min (pour le mélange avec 50% de PMMA) et 10 g/min (pour le PLA pur). Le PMMA pur n'a pas été extrudé à cause de sa trop haute viscosité. Le mélange extrudé a été réduit en granulé grâce à un granulateur rotatif.

Afin d'avoir la même histoire thermique que les mélanges, le PLA pur, utilisé comme référence dans l'étude des mélanges PLA/PMMA, a aussi été extrudé en suivant le protocole décrit au-dessus.

### 3.1.4 Moulage des échantillons

Les essais d'hydrolyse ont été effectués sur des disques de 25 *mm* de diamètre et de 2 *mm* d'épaisseur qui ont été moulés par compression, dans une presse hydraulique chauffante de marque Carver. Chaque plateau de la presse de compression possède un contrôle de température indépendant. Un système interne de circulation d'eau dans les plateaux permet de les refroidir rapidement. Le moule était constitué d'une plaque métallique de 2 *mm* d'épaisseur contenant des cavités circulaires de 25 *cm*. Le moulage était effectué entre deux feuilles de polytétrafluoroéthylène ou PTFE (lequel est commercialisé sous la marque Teflon®) pour éviter le collage. Cet arrangement était mis sous pression entre les plateaux chauffant de la presse pour la mise en forme. Ainsi, le moulage par compression suivait les étapes suivantes :

- 1) Préchauffage jusqu'à ce que la température des plateaux atteigne la température de moulage, soit 200°C.
- 2) Introduction de l'arrangement feuille de PTFE/moule/feuille de PTFE dans la presse et mise en température sans pression jusqu'à la fusion des matériaux.
- 3) Applications de pression puis décompressions successives pour libérer lentement les bulles d'air.
- 4) Compression finale jusqu'à 10 000 *psi* et maintien pour une durée de 6 *min*.
- 5) Refroidissement sous pression par la circulation d'eau dans les plateaux de la presse.
- 6) Ouverture des plateaux et démoulage.

## 3.2 Les essais d'hydrolyse

### 3.2.1 Préparation du milieu d'hydrolyse

Les cinq milieux d'hydrolyse utilisés dans ce travail sont décrits dans le

Tableau 3.1. Deux milieux neutres ont été utilisés, de l'eau distillée (pH égal à 5.3) et une solution tampon phosphate (nommée *PBS* pour *Phosphate Buffer Saline*). La *PBS* est composée d'une solution aqueuse de phosphate dipotassique (0.24*M*) et de phosphate monopotassique (0.96*M*). Ce ratio molaire assure un pH contrôlé de 7.4. Le milieu acide est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0.1*M* (pH égal à 1). Deux milieux alcalins



préparés à partir de 0.01 et 0.40 *M* d'hydroxyde de sodium en milieux aqueux ont été considérés. Ces concentrations menaient à des pH respectifs de 9 et de 12.

Tableau 3.1. Milieux d'hydrolyse

pH	Nom	C (mol/L)	Formule
5.4	eau distillée	--	H <sub>2</sub> O
7.4	solution tampon phosphate	0.12	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
1.0	acide chlorhydrique	0.10	HCl
9.0	hydroxyde de sodium	0.01	NaOH
12.0	hydroxyde de sodium	0.40	NaOH

### 3.2.2 Les essais d'hydrolyse

Le schéma du montage expérimental utilisé durant les essais d'hydrolyse est montré dans la Figure 3.2. Un bain thermostaté rempli d'eau distillée permet d'avoir une température constante pour la durée des essais. Les disques-échantillons sont pesés (masse initiale) puis déposés dans des tubes centrifuges de 50 *ml* qui sont remplis avec 30 *ml* du milieu d'hydrolyse. L'essai consiste à laisser les échantillons en contact avec le milieu d'hydrolyse pendant un temps déterminé. Après des temps déterminés, les échantillons sont sortis du milieu d'hydrolyse, lavés avec de l'eau distillée, essuyés minutieusement, pesés une première fois (masse humide) puis séchés sous vide. Une fois secs, ils sont pesés une seconde fois (masse sèche) puis soumis à la caractérisation. L'hydrolyse du PLA produit des oligomères de faible masse molaire qui deviennent solubles dans le milieu d'hydrolyse. Ces oligomères solubles dans le milieu continueront à être hydrolysés jusqu'à se transformer en acide lactique. L'acide lactique cause une diminution du pH du milieu d'hydrolyse. Afin de garantir un pH constant durant toute la durée de l'essai, certains milieux ont été changés régulièrement. Par exemple, l'eau distillée et la solution de NaOH à pH 9.0 ont été changées chaque jour tandis que la solution tampon saline a été renouvelée chaque sept jours. La solution de NaOH à pH 12.0 a été changée quand le pH diminuait à 11.5. Le milieu acide n'a pas été changé du tout.

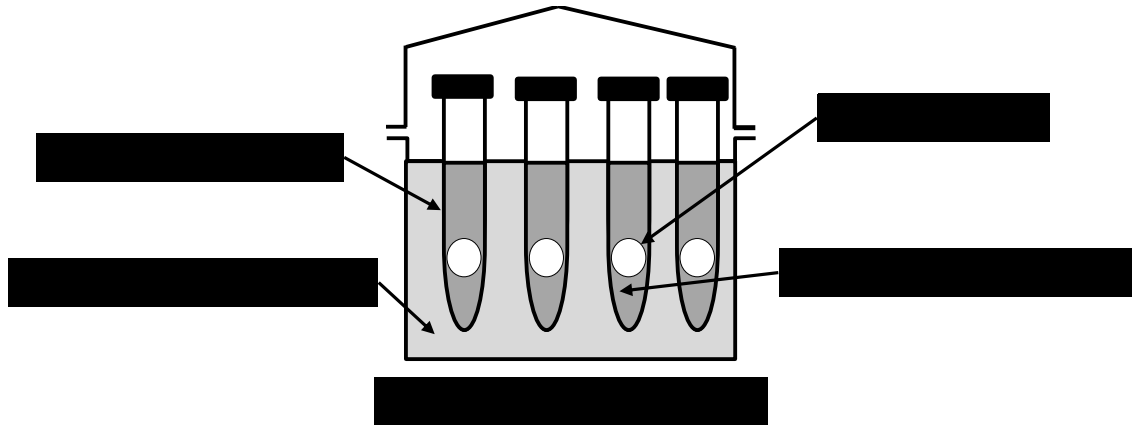


Figure 3.2. Schéma du montage expérimental pour les essais d'hydrolyse.

### 3.3 Méthodes de caractérisation

Les caractérisations suivantes ont été effectuées : 1) la perte de masse, 2) l'eau absorbée, 3) la masse molaire, 4) la cristallinité et 5) la morphologie de surfaces par microscopie électronique à balayage.

#### 3.3.1 Perte de masse

La perte de masse est représentée par le pourcentage de masse de l'échantillon du polymère perdu pendant la dégradation. Elle est mesurée avec une balance analytique et elle est calculée comme suit :

$$\% \text{ perte de masse} = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Où,  $m_0$  est la masse initiale et  $m_t$  est la masse sèche de l'échantillon hydrolysé.

#### 3.3.2 L'eau absorbée

L'eau absorbée est l'eau présente dans les pores ou solubilisé dans le polymère suite à l'essai d'hydrolyse. La fraction d'eau absorbée est calculée comme le rapport entre la masse de l'eau présente après l'hydrolyse et la masse de l'échantillon hydrolysé sec. Après l'hydrolyse, l'échantillon mouillé est lavé avec de l'eau distillée afin d'enlever le milieu d'hydrolyse qui l'imbibe. L'eau excédante est retirée en essuyant l'échantillon soigneusement avec un tissu absorbant. L'échantillon est pesé afin d'obtenir la masse de

l'échantillon humide,  $m_h$ . L'eau absorbée est calculée, en utilisant la masse résiduelle de l'échantillon séché,  $m_t$ , comme suit :

$$\% \text{ d'eau absorbée} = \frac{(m_h - m_t)}{m_t} \times 100 \quad (3.2)$$

Dans l'étude de l'hydrolyse des mélanges PLA/PMMA, la mesure d'eau absorbée a été utilisée pour évaluer la fraction de porosité dans l'échantillon en faisant l'hypothèse que la grande partie de l'eau présente dans l'échantillon humide est présente sous forme d'eau libre.

### 3.3.3 Masse molaire

La masse molaire a été mesurée en utilisant la chromatographie d'exclusion stérique (GPC, *Gel Permeation Chromatography*). Cette technique a été appliquée au PLA par plusieurs chercheurs [15, 17, 61, 66, 77, 100]. Cette méthode permet de déterminer les distributions de masse molaire des polymères. Les polymères ont d'abord été dissous dans le THF qui agissait comme phase mobile pour la chromatographie. Le système a été calibré avec le polystyrène et les résultats sont exprimés comme masse molaire en « polystyrène équivalent ». L'appareil utilisé était un chromatographe en phase liquide de haute performance, ou HPLC, de marque Agilent® série 1100 avec un détecteur d'indice de réfraction (RI, *Refractive Index*). Afin de réaliser la chromatographie GPC, l'unité HPLC a été équipée avec deux colonnes ResiPore® PL113-6300 couplées en série dont les caractéristiques techniques données par le fabricant sont montrées dans le Tableau 3.2. Les conditions opératoires utilisées pour la détermination de la masse molaire par GPC sont présentées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.2. Caractéristiques techniques des colonnes Resipore®

Variable	Valeur
Granulométrie nominale ( $\mu m$ )	3
Plage de fonctionnement linéaire des masses molaires ( $g/mol$ )	200 à 400 000
Débit maximum ( $ml/min$ )	1.5
Pression maximale ( $bars$ )	150
Température maximale ( $^{\circ}C$ )	110

Tableau 3.3. Conditions opératoires pour la détermination de la masse molaire par *GPC*.

Variable	Valeur
Efluant	THF
T(°C)	40
Volume d'injection ( <i>ml/min</i> )	0.6
Volume d'élution ( $\mu$ <i>l</i> )	60
Concentration de l'échantillon ( <i>g/L</i> )	1

### 3.3.4 Cristallinité

Les transitions thermiques et le taux de cristallinité ont été mesurés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La méthode consiste à mesurer le flux thermique nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon de 10-15 *mg* selon un taux prescrit. La mesure se fait par différence entre l'énergie requise pour chauffer une cupule contenant l'échantillon et une autre cupule vide utilisée comme référence. Le résultat de cette analyse est un thermogramme qui montre la variation de la chaleur absorbée ou dégagée en fonction de la température. Les transitions thermiques déterminées par cette méthode sont généralement la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ). Pour la fusion, l'intégration de l'endotherme est utilisée pour déterminer l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$  en *J/g*). L'enthalpie de fusion est utilisée pour calculer le pourcentage de cristallinité relatif à l'enthalpie de fusion d'un cristal pur du PLA [40]. Il est donné par :

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_m}{93} \times 100 \quad (3.4)$$

Dans le cas où le PLA est mélangé avec un autre homopolymère, la cristallinité doit être normalisée par rapport à la quantité de PLA présente au mélange. Elle sera calculée comme suit [29, 31] :

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_m}{w_{PLLA} \times 93} \times 100 \quad (3.5)$$

Où  $w_{PLLA}$  est la fraction massique de PLA dans le mélange.

### 3.3.5 Micrographies des surfaces

La micrographie des surfaces exposées à l'hydrolyse est obtenue par microscopie électronique à balayage. La microscopie électronique à balayage (*Scanning Electron Microscopy* ou SEM) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Les analyses par SEM ont été réalisées dans le Centre de caractérisation des matériaux de l'Université de Sherbrooke (CCM). Les microscopes utilisés sont le modèle S4700 et le modèle S300, lesquels sont fabriqués par la marque Hitachi®.

Les micrographies des surfaces des échantillons exposés à l'hydrolyse permettront d'expliquer le mécanisme d'érosion suivi par les échantillons hydrolysés. Deux sortes de surfaces seront analysées : a) la surface de l'échantillon exposée directement au milieu d'hydrolyse et b) le cœur de l'échantillon hydrolysé. Cette dernière sera obtenue par la fracture de l'échantillon. La technique de fracturation dépendra de la fragilité de l'échantillon. La surface obtenue pourra être observée à l'état brut ou microtomée. La microtomie est une technique qui permet de faire des surfaces planes en retirant de l'échantillon des fines tranches de matière avec une lame affilée. L'appareil du CCM est un microtome de la marque Leica®. Les surfaces seront ensuite métallisées avec une fine couche d'or/palladium déposée par pulvérisation sous vide afin de permettre l'observation au SEM.

# CHAPITRE 4 HYDROLYSE DES POLYLACTIDES EN MILIEU AQUEUX

## Avant-propos

### Auteurs et affiliations :

Edwin J. Rodriguez : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Bernard Marcos : Professeur, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Michel Huneault: Professeur, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

**Date de l'acceptation :** 04 juillet 2016

**État de l'acceptation :** version finale publiée

**Revue :** Journal of Applied Polymer Science

**Référence :** [101]

**Titre en français :** Hydrolyse des polylactides en milieu aqueux

**Contribution au document :** Dans ce premier article scientifique sont présentés les résultats des premières expériences d'hydrolyse. Il aborde l'effet de la température, de la force acide du milieu et de la stéréochimie du PLA sur l'hydrolyse du PLA.

## **Résumé en français :**

*Dans le présent travail, la dégradation hydrolytique de deux PLA commerciaux a été étudiée. Le aPLA et le cPLA différaient par leur contenu en acide lactique-D, ce qui affectait leur capacité à cristalliser. Les échantillons ont été soumis à l'hydrolyse en milieu neutre, milieu alcalin et milieu acide en faisant varier la température entre 60, 70 et 80°C. L'hydrolyse a été suivie par la variation de pH, la perte de masse (%) et l'absorption de l'eau (%) en fonction du temps. Dans les deux milieux, le neutre et l'acide, l'hydrolyse a montré une période d'induction initiale au cours de laquelle aucune perte de poids n'a été observée alors que la masse molaire moyenne a chuté de façon drastique. Après cette période initiale, la perte de masse a augmenté rapidement, tandis que la masse molaire a lentement diminué. En outre, dans le milieu alcalin, l'hydrolyse est produite principalement par le biais d'un processus d'érosion surfacique, ce qui entraîne une réduction de la masse molaire et la perte de masse sans une période d'induction notable. Un mécanisme autocatalytique a été supposé dans le milieu neutre et le milieu acide pour décrire la cinétique de l'hydrolyse. La réduction de la masse molaire mesurée au cours du temps a été décrite avec succès par un modèle exponentiel à deux étapes.*

**Mots clés :** Polyesters, PLA, hydrolyse du PLA, cinétique d'hydrolyse.

## 4.2 Hydrolysis of polylactides in aqueous media

Edwin J. RODRIGUEZ<sup>1</sup>, Bernard MARCOS<sup>1</sup>, Michel A. HUNEULT<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique, Université de Sherbrooke, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

### 4.2.1 Abstract

*In this work, two commercial polylactide (PLA) grades with different D-Lactate content were subjected to hydrolysis in neutral, acidic and alkaline aqueous media at temperatures above their glass transition. The hydrolysis process was monitored by means of tracking the changes in molecular weight distribution, weight loss, water uptake, and PLA crystallinity as a function of time. In both neutral and acidic media, the hydrolysis showed an initial induction period over which no weight loss was observed while the average molecular weight dropped drastically. After this initial period, weight loss increased rapidly while the molecular weight decreased slowly. Additionally, in the alkaline media the hydrolysis occurred mainly through a surface erosion process, resulting in a simultaneous molecular weight decrease and weight loss without a noticeable induction period. An autocatalytic mechanism was assumed in neutral and acidic media to describe the hydrolysis kinetics. The measured molecular weight decrease over time was successfully described by a two-stage exponential model.*

**Keywords:** Polyesters, PLA, PLA hydrolysis, kinetics of hydrolysis.

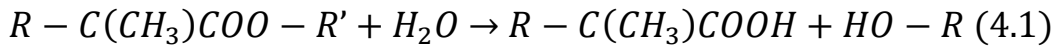
### 4.2.2 Introduction

Poly(lactide) (PLA) is a bio-based polyester. It was first used in the medical field for the production of suture or bioresorbable implants. In the last decade, the large-scale production of PLA from renewable resources has enabled its use in high volume food packaging and textile applications [6, 102]. PLA is subject to hydrolysis and biodegradation. Biodegradation of PLA is a two-step process: 1) an abiotic hydrolysis of the polymer matrix into oligomers and 2) assimilation of oligomers by microorganisms and their transformation into carbon dioxide and water [11, 103]. Abiotic hydrolysis is often considered as the limiting step of PLA degradation. Since PLA is a condensation polymer, chain scission



is highly dependent on the presence of water. Water plays an important role by diffusing into the polymer and cleaving ester bonds, yielding carboxyl and hydroxyl end-groups. In turn, the carboxyl end-groups are capable of catalyzing further cleavage of other ester bonds. This effect is called autocatalysis. The second role of water is in the diffusion of the monomer and water-soluble oligomers produced while hydrolysis proceeds. Oligomers with up to 13 monomers are water-soluble [19]. Therefore, if the PLA sample is placed in an aqueous media, lactic acid and lactic acid oligomers diffuse through the material and dissolve in water. The diffusion is also assisted by the plasticization effect of water which increases the free volume. The extraction of the low molecular weight species leads to a weight loss in the polymer sample, a phenomenon known as erosion. Depending on the ratio between the diffusion rate and the hydrolysis rate, three erosion mechanisms may arise: surface erosion, bulk erosion and autocatalytic bulk erosion [55, 54]. If water diffusion is slower compared to the degradation rate, then hydrolysis and weight loss occur preferentially at the surface and lead to surface erosion [54]. If water diffusion is faster than degradation, a uniform weight loss is observed, and this is referred to as bulk erosion. However, if the produced monomer and soluble oligomers present in the bulk of a sample cannot diffuse rapidly, their acid end-groups will catalyze the reaction and lead to the third mechanism known as autocatalytic bulk erosion. In this case, degradation occurs faster in the bulk of the sample than in the outer layer [15, 53].

The kinetics of PLA hydrolysis has been described and studied by many authors [14, 17, 18, 63]. The PLA ester bonds are randomly hydrolysed by water molecules according to the following reaction, resulting in carboxylic and hydroxyl end-groups:



The simplest hydrolysis kinetics model assumes that the ester bond breakup rate is proportional to time. Considering that the number of polymer chains is equal to the number of carboxylic end-groups, then the hydrolysis reaction can be described by a second-order kinetic model [104]. It is also assumed that at least in the early stages of hydrolysis, the ester and water concentration are constant and the kinetics can be reduced to a pseudo zero-order kinetic [63, 105]:

$$\frac{\rho}{M_n} = \frac{\rho_o}{M_{n,o}} + k^0 t \quad (4.2)$$

where  $k^0$  is the rate constant while  $M_n$  and  $\rho$  are respectively the average molecular weight and polymer density. The  $0$  subscript stands for the initial values prior to hydrolysis. Early studies have shown that the hydrolysis of polyester is autocatalyzed by the carboxylic ends-groups [104, 105]. Considering that polymer density does not change significantly in the early stages of hydrolysis, the kinetics can be described by:

$$M_n = M_{n,0} e^{-kt} \quad (4.3)$$

The kinetic models represented by equations 4.2 and 4.3 have been used to describe the hydrolysis of bioresorbable polyesters by plotting either  $1/M_n$  or  $\ln(M_n)$  as a function of time. Although few papers have compared the two models [61, 66, 106], the majority of published studies used the autocatalytic model due to its better agreement with the experimental data in aqueous media.

PLA hydrolysis is highly temperature dependent [17, 61, 62]. Hydrolysis is very slow at room temperature in dry conditions. Therefore, most studies have investigated the hydrolysis in humid or aqueous conditions and at temperatures near or above the glass-transition temperature,  $T_g$ , where macromolecular chains acquire greater mobility. The hydrolysis temperature ( $T_H$ ) can be classified into three ranges:  $T_H < T_g$ ,  $T_g \leq T_H < T_m$  and  $T_H > T_m$  [13]. Here  $T_m$  is the melting point. Because of the early interest in PLA for biomedical applications, a large number of publications concern the hydrolysis of PLA at normal body temperature [14, 18, 66, 68, 105, 107–109]. One of the difficulties of such experiments is its long duration, since the hydrolysis in neutral media at 37°C can take from many weeks [53, 52] to 3 years [78]. Consequently, it has become important to develop accelerated hydrolytic tests at higher temperatures [52, 61, 62] that can help to predict the behaviour of bioresorbable devices in biomedical applications. Furthermore, the rapidly growing biodegradable packaging applications have pointed out the importance to investigate the hydrolysis process at industrial compost temperature, ca. 55-60 °C [77]. The *Vogel-Tammann-Fulcher* equation describes the effect of temperature on the rate of hydrolysis above  $T_g$  [71]:

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{R} \left( \frac{1}{T - T_s} \right)} \quad (4.4)$$

where  $k_0$  and  $E$  are the VTF characteristic parameters,  $R$  is the ideal gas constant and  $T_s$  is a reference temperature at which the conformational entropy of the polymer chains becomes zero. This reference temperature is often considered 50°C below  $T_g$  [17, 72].

Another influential parameter on PLA hydrolysis is the acidity of media. Since PLA hydrolysis involves the cleavage of ester groups, the presence of hydronium and hydroxide ions catalyzes the reaction [13, 56]. The high concentration of hydroxide ions in alkaline media strongly accelerates the hydrolysis process [57]. However, degradation in alkaline media proceeds via surface erosion rather than bulk erosion mechanism as in neutral media [57].

Most of the literature cited above was concerned with the degradation of PLA at low temperature, around 37°C, because of the interest of PLA in biomedical applications. There are few papers that have investigated the degradation at temperatures above PLA's  $T_g$ . Höglund *et al.* (2012) reported degradation kinetics at 37, 60 and 80 °C in terms of weight loss and  $M_n$  evolution [110]. They reported faster degradation in commercial PLA that comprised small amount of *D*-Lactate (by opposition to the major *L*-Lactate constituent) in their composition. The *D*-La content is known to drastically reduce the crystalline content of PLA and therefore the effect of the *D*-La may be indirect, through its effect on the crystalline level of the starting material [111]. The study of Höglund *et al.* (2012) was limited to neutral or mildly acidic conditions. In other work, Lyu *et al.* (2007) studied the hydrolysis degradation of a very specific PLA, the 70 *DD*-Lactide/30 *DL*-Lactide monomer mix, in acid and alkaline media [17]. As previous authors, they note the rapid molecular weight decrease in aggressive conditions and a certain induction time before sample weight loss occurs. Interestingly, they propose a time-temperature superposition scheme to predict the temperature effects. Among the large body of work from the group of Tsuji *et al.* (2001), the effect of crystallinity on the degradation of PLA at elevated temperature was also investigated [62]. The study was carried out on thin films synthesized solely of *LL*-Lactide and showed similar molecular weight evolution but slower weight loss with highly crystalline samples.

The objective of the current study is to further improve our understanding of the degradation kinetics at elevated temperature. In particular, the study will focus on commercial PLA (with *D*-content limiting crystallisation) rather than on pure PLLA. The degradation of thick,

melt-processed, samples by contrast to solution casted films will also be addressed. The examination of thick samples enabled differentiation between the surface and bulk erosion by microscopic examination of the samples. Highly acid and alkaline conditions were also investigated. These conditions are of interest if the PLA is to be subjected to aggressive environment, as an accelerated test for screening PLA formulations or from a fundamental perspective to illustrate the shift from a bulk erosion mechanism to a surface erosion mechanism as the medium becomes more aggressive.

Although there are studies that have evaluated the effect of different parameters on PLA hydrolysis, few of them have combined multiple effects simultaneously. Accordingly, the general context of this study was to investigate PLA hydrolysis and PLA crystallinity development at higher temperature relevant to industrial composting ( $T > 55^{\circ}\text{C}$ , high humidity) or in more aggressive media relevant to a chemical recycling process requiring accelerated hydrolysis. The hydrolysis in aqueous media of semi-crystalline and amorphous PLA grades was studied between 60 and 80  $^{\circ}\text{C}$  and at pH between 1 and 12. Therefore, hydrolysis was examined at much higher temperature and in more extreme pH conditions than what can be found in life-science oriented studies.

### 4.2.3 Experimental

#### Materials and Sample preparation

Two commercial grades (4032D and 8302D) of polylactide supplied by NatureWorks LLC were used. These were selected because they differ widely in *D*-isomer content. The PLA 4032D has around 2% *D*-Lactate (*D*-LA) and can crystallize upon cooling, whereas 8302D comprises a larger amount of *D*-LA, *ca.* 10%, and is therefore fully amorphous under normal conditions. Hereafter, crystalline and amorphous grades are referred to as cPLA and aPLA, respectively. The main molecular characteristics of these grades are summarized in the Table 4.1. Prior to molding, the materials were dried in a vacuum oven at 40 $^{\circ}\text{C}$  for 24 *h*. Subsequently, the dried PLA pellets were compression molded at 200 $^{\circ}\text{C}$  in the form of 25 *mm* diameter disk samples with  $\sim 2$  *mm* thickness and an approximate weight of 1.1 g. The samples were rapidly cooled down to room temperature under pressure inside the compression molding press through an integrated cold-water recirculating system. The overall cooling time was 6 *min*.

Table 4.1. Molecular characteristics of polylactides prior to hydrolysis.

PLA grade	<i>D</i> -LA (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w / M_n$	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
4032D (cPLA)	2	106 000	168 000	1.6	61	166
8302D (aPLA)	10	88 000	146 500	1.7	59	---

## Hydrolysis

The hydrolysis experiments were carried out in 50 *ml* centrifugal tubes containing 30 *ml* of hydrolysis media for a predetermined duration and at various temperatures. A first set of experiments was carried out in distilled water with pH = 5.4. Three temperature values were chosen, i.e. 60 (due to its relation to composting temperature), 70 and 80 °C in order to determine kinetic constants. In order to ensure the greatest hydrolysis progress, the maximum duration of the hydrolysis was accordingly set to 50, 30 and 15 days, respectively. To investigate the effect of pH, additional experiments were carried out in acidic and alkaline conditions at pH = 1, 9 and 12. The temperature was set at 70°C and the hydrolysis was monitored for 10 days. The pH level of the aqueous and moderately alkaline media, i.e. pH = 5.4 and 9, was measured each 24h prior to its renewal with fresh distilled water or alkaline solution, depending on the case. Whenever the hydrolysis was performed in alkaline conditions, i.e. pH = 12, the complete renewal of the hydrolysis media was done as soon as the pH level varied 0.5 unit. The acidic hydrolysis media was not renewed because its pH level did not change significantly. All experiments were performed in triplicates and the mean was reported and the standard deviation was plotted.

## Weight loss measurement

Samples removed from the hydrolysis media were wiped dry and weighed to determine the wet weight ( $m_{wet}$ ). The samples were afterward dried for 5 days at 40°C in a vacuum oven. The weight of the dried samples ( $m_{dry}$ ) was then measured, and the total weight loss of the samples was calculated as follow:

$$W_{loss} = \frac{m_0 - m_{dry}}{m_0} \times 100 \quad (4.5)$$

Similarly, the water uptake was calculated using the weight of wiped discs after hydrolysis ( $m_{wet}$ ) and the weight of completely dried samples:

$$W_{uptake} = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100 \quad (4.6)$$

### **Molecular weight characterization**

The molecular weight characterizations were carried out on the original and hydrolyzed PLA discs through gel permeation chromatography (GPC) using Agilent 1100 HPLC series equipped with Agilent ResiPore columns and refractive index (RI) detector. Tetrahydrofuran (THF) at 40°C was used as the mobile phase at a flow rate of 0.6 *ml/min*, and the columns were calibrated with polystyrene standards. Three samples were taken and dried at the end of each hydrolysis step. Prior to GPC analyses, these samples were dissolved in THF between 30 to 40 °C, and subsequently filtered by means of a 0.45  $\mu m$  filter.

### **Thermal characterization**

Thermal properties of PLA samples, such as glass transition temperature ( $T_g$ ), melting temperature ( $T_m$ ) and melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), were characterized through non-isothermal analyses using a TA Instruments Q2000 differential scanning calorimeter (DSC). Samples cut from the dried hydrolyzed and original PLA molded discs were heated from 10 to 200 °C at a rate of 20 °C/*min* under nitrogen gas flow. To assess the direct effect of hydrolysis on thermal properties of PLA, only the first heating scan was considered.

### **Rheological characterization**

The relationship between molecular weight and viscoelastic properties of hydrolysed PLA samples was investigated through rheological characterization. The original PLA discs and those subjected to hydrolysis for 8, 16 and 24 hours at 60°C and 70°C were characterized. The measurements were carried out in dynamic small amplitude oscillatory shear (SAOS) mode using stress controlled Anton Paar MCR 502 rheometer at 180°C with 25 *mm* parallel plate geometry. To hinder further oxidation and thermal degradation of PLA, experiments were done under a nitrogen atmosphere.

## Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs

SEM micrographs of the hydrolysed sample surfaces were carried out to better understand the erosion mechanism. The micrographs were obtained with a Hitachi S-3000N scanning electron microscope in high vacuum mode at a voltage of 5 *kV*. The samples were sputtered with gold beforehand at 25 *mA*.

### 4.2.4 Results

#### Molecular weight distribution evolution

Hydrolysis decreases the molecular weight and alters the molecular weight distribution of PLA. The evolution over time of the molecular weight distribution of PLA in aqueous media of pH = 5.4 and pH = 12 at  $T = 70^{\circ}\text{C}$  is presented in Figure 4.1 (other media are shown in Annexe 1).

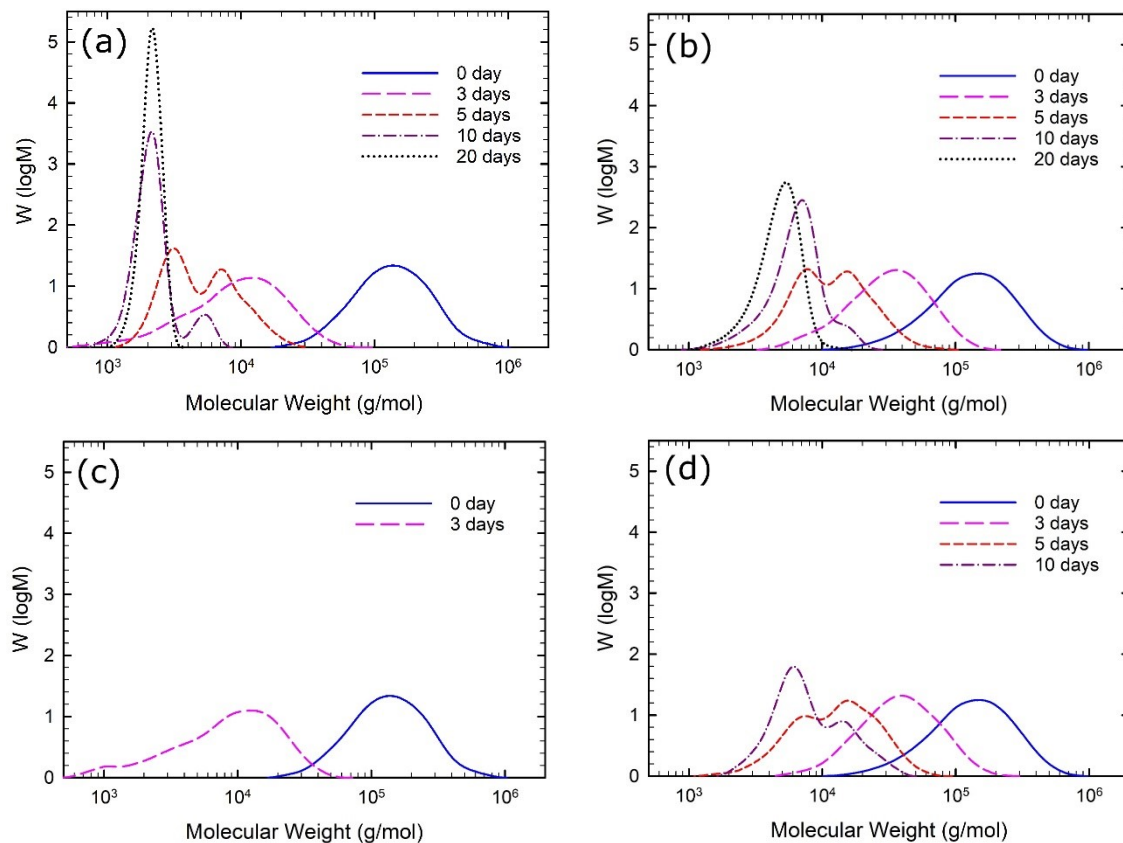


Figure 4.1. Molecular weight distribution of PLA hydrolysed at  $70^{\circ}\text{C}$  for a) aPLA at pH = 5.4, b) cPLA at pH = 5.4, c) aPLA at pH = 12 and d) cPLA at pH = 12.

Regardless of the PLA grades, the molecular weight distribution shifted to lower molecular weights and transformed into a bimodal distribution at the intermediate hydrolysis time. For example, for pH = 5.4, at early stages of hydrolysis, i.e. up to 3 days, a monomodal distribution was observed. This was gradually transformed into a bimodal distribution between the 5<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup> day of hydrolysis. In the late stages of hydrolysis, i.e. after the 20<sup>th</sup> day, once again a narrow monomodal molecular weight distribution with a polydispersity index (PDI) close to 1 appeared. The same monomodal/bimodal transitions were found when PLA was subjected to pH 1 and 9, but the duration of the experiments was not long enough to reach the narrow monomodal regimes (Figure A.1 in Annexe 1). Similar trends were also observed for hydrolysis taking place at 60°C and 80°C. The behavior for aPLA at pH 12 was somehow different. The sample volume varied appreciably during hydrolysis. Weight loss was directly related to visual observation of the thickness and diameter reduction of the samples, suggesting a surface erosion mechanism. As temperature increased, the degradation rate increased too and the transitions between mono and bimodal distributions shifted to earlier stages of hydrolysis. The bimodal distribution has been repeatedly associated with heterogeneous degradation when autocatalytic bulk erosion is present [51]. However, autocatalytic bulk erosion was reported even in the absence of bimodal distribution [68].

### **Hydrolysis in neutral media - Temperature effect**

Temperature accelerates hydrolysis of PLA. To evaluate this effect, hydrolysis in aqueous media was carried out at 60°C, 70°C and 80°C. Evolution of Molecular weight, weight loss and water uptake are presented in Figure 4.2 for aPLA and cPLA, respectively. Unless stated otherwise, samples were fully amorphous at the start of the hydrolysis process. For the data at 60°C however, we compare the evolution observed for cPLA that was fully crystallized (i.e. annealed) prior to hydrolysis to the behavior of the amorphous sample (i.e. quenched). The melting enthalpy before hydrolysis for annealed cPLA was  $\sim 45$  J/g.

At all temperatures, no weight loss occurred initially during a period that will be referred to as the induction period. After this period, the weight loss followed an S-shaped curve and molecular weight continued to decrease but at a lower rate. During the induction period, the molecular weight dropped dramatically from 100 kg/mol to the 10-20 kg/mol range.



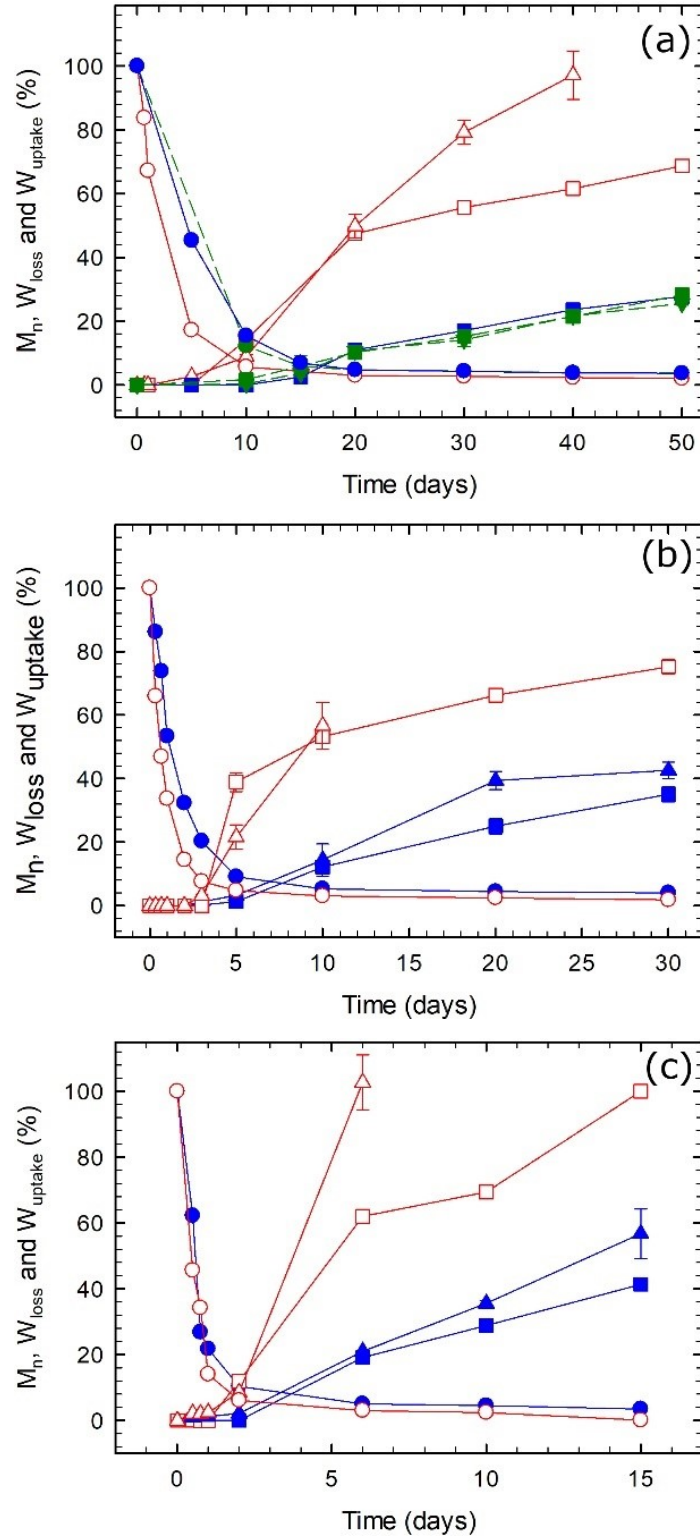


Figure 4.2. Number average molecular weight ( $\bullet M_n$ ), weight loss ( $\blacksquare W_{loss}$ ) and water uptake ( $\blacktriangle W_{uptake}$ ) during PLA hydrolysis at pH = 5.4 at different temperatures: a) 60°C, b) 70°C and c) 80°C. Unfilled symbols: aPLA; filled symbols: cPLA. At 60°C (in dashed green), quenched cPLA is compared to annealed cPLA.

This induction period also coincided with the monomodal molecular weight distribution mentioned above. The induction time was strongly decreased as a function of temperature and was also dependent on PLA grade. For example, this period corresponded to 5, 3 and 1 *days* for aPLA and 10, 3-5 and 2 days for cPLA at 60°C, 70°C and 80°C, respectively. In the second stage, the weight loss began abruptly. During this period, the molecular weight decrease rate progressively slowed down most likely due to the decrease of ester link concentration and the loss of the autocatalysis effect. In terms of time to reach a weight loss of 50% of aPLA, it was around ~23, ~8 and ~5 days at 60, 70 and 80 °C. The experiment duration was not sufficient to get to half-life of cPLA. Nevertheless, weight loss of cPLA showed a very similar behavior at all temperatures. In other words, after the induction stage, weight loss began rapidly and followed the characteristic S-shaped curve. Surprisingly for cPLA, the prior annealing of the samples did not lead to an increased hydrolytic stability.

Contrarily to the usual belief that the kinetics of crystallization and those of hydrolytic degradation are closely coupled, the current observations showed that for crystallisable PLA, the initial crystalline state of the sample does not play an important role. In other words, the fast crystallinity development makes that initially amorphous cPLA samples reaches the crystallinity level of quenching ones at the first hours of hydrolysis process.

Another variable used to monitor the hydrolysis process in Figure 4.2, is the water uptake. The water uptake provides another measure of the polymer morphology. The weight loss by bulk erosion increases the porosity of the polymer matrix. Consequently, more water can enter these pores and in turn promotes the autocatalysis and the weight loss. Interestingly, the water uptake behavior was always closely linked to weight loss. For example, water uptake was nearly zero during the induction stage and then closely followed the weight loss curve during the second hydrolysis regime. The higher weight loss of aPLA was also reflected in a greater water uptake. This information is important because it confirms that erosion does occur within the core of the sample through non-homogeneous hydrolysis and creation of autocatalytic pockets that lead to the creation of an interconnected porosity.

### **Hydrolysis in acid and alkaline media – pH effect**

Figure 4.3 summarizes the molecular weight decrease ( $M_n$ ), weight loss and water uptake during hydrolysis of aPLA and cPLA at 70°C in more aggressive acid and alkaline media, pH = 1 and 12 (see Figure A.2 in Annexe 1 for pH = 9). At pH = 1 and pH = 9, the overall

observations were similar to those made for hydrolysis in distilled water, namely a rapid initial molecular weight decrease and an induction period in terms of weight loss. Also, as for distilled water experiments, the amorphous aPLA showed a faster weight loss than the semi-crystalline cPLA.

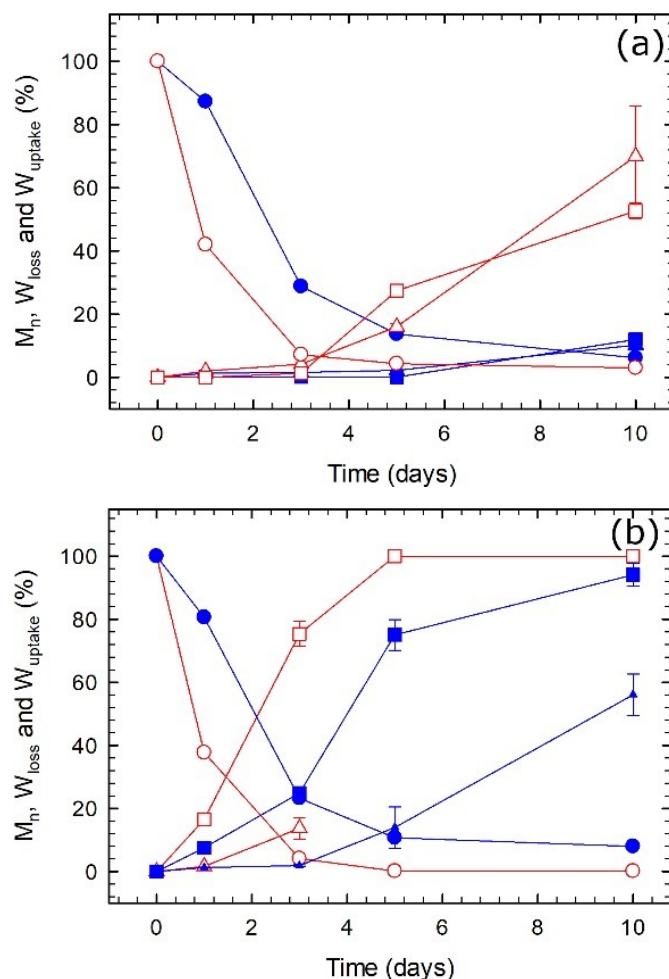


Figure 4.3. Number average molecular weight ( $\bullet M_n$ ), weight loss ( $\blacksquare W_{loss}$ ) and water uptake ( $\blacktriangle W_{uptake}$ ) during PLA hydrolysis at 70°C in different media: a) pH = 1 and b) pH = 12 Unfilled symbols: aPLA; filled symbols: cPLA.

The induction time was not altered significantly by the strongly acidic or weakly alkaline media. Finally, the good match between absorbed water and weight loss was maintained. Quantitatively, the weight loss of aPLA observed after 10 days at pH = 9 was higher, *ca.* 70%, than the weight loss observed in distilled water or at pH = 1, *ca.* 50%. This confirmed that the alkaline media favors the hydrolysis as pointed out earlier.

The results were dramatically different at pH = 12. First, weight loss started immediately without any induction stage and was carried out in parallel to the molecular weight reduction. Secondly, the weight loss occurred much more rapidly. For example, it took only 3 days to reach 80% weight loss of the aPLA. For cPLA, similar weight loss occurred in around 5 days. Furthermore, the weight loss and water absorption were not fully correlated at pH = 12 as the weight loss proceeded much more rapidly than water uptake. This observation combined with the readily visible sample size reduction over the course of the hydrolysis experiment suggests that in the highly alkaline media, although bulk erosion is always present, surface erosion played the dominant role. The cleavage of ester bonds in low viscosity oils is known to be very rapid in the presence of caustic soda and is used for example in saponification reaction. In the current experiments, the surface reaction is initiated as soon as the sample is placed in the media leading to immediate weight loss. It should be noted that some internal cavitation, related to bulk erosion, seemed to occur as well; evidenced by the water uptake increase after an induction of 1 and 3 days for aPLA and cPLA respectively. Therefore, after sufficient time for diffusion within the sample, both surface and bulk erosion contributed to hydrolysis. This was confirmed by SEM micrographs performed on PLA sample surfaces. Figure 4.4 shows the micrographs of cPLA surface before and after hydrolysis under alkaline and neutral media at 70°C. Figure 4.4a shows the surface before hydrolysis. This surface is relatively smooth. After 1 day of hydrolysis in the alkaline media, cavities already appeared on the surface as shown in Figure 4.4b. These cavities can be associated to the 7% weight loss already attained at this point. The number average molecular weight,  $M_n$ , is still very high at 85% of its original value. At the 5<sup>th</sup> day, the surface was highly cavitated (Figure 4.4c) with a wide distribution of cavity sizes. At that point, the weight loss had reached ~75% and the  $M_n$  was decreased to ~11% of its original value. By contrast, the cPLA surfaces after a ten-day exposure to the neutral media, shown in Figure 4.4d, exhibited a significantly different behavior. Despite that the  $M_n$  decreased down to ~5% of its original value and that 12% of the samples weight was lost, no cavities could be found on the sample surface. Additionally, Figure 4.5 presents SEM micrographs taken on fracture surfaces in the bulk of the hydrolysed sample in alkaline and neutral media at 70°C.

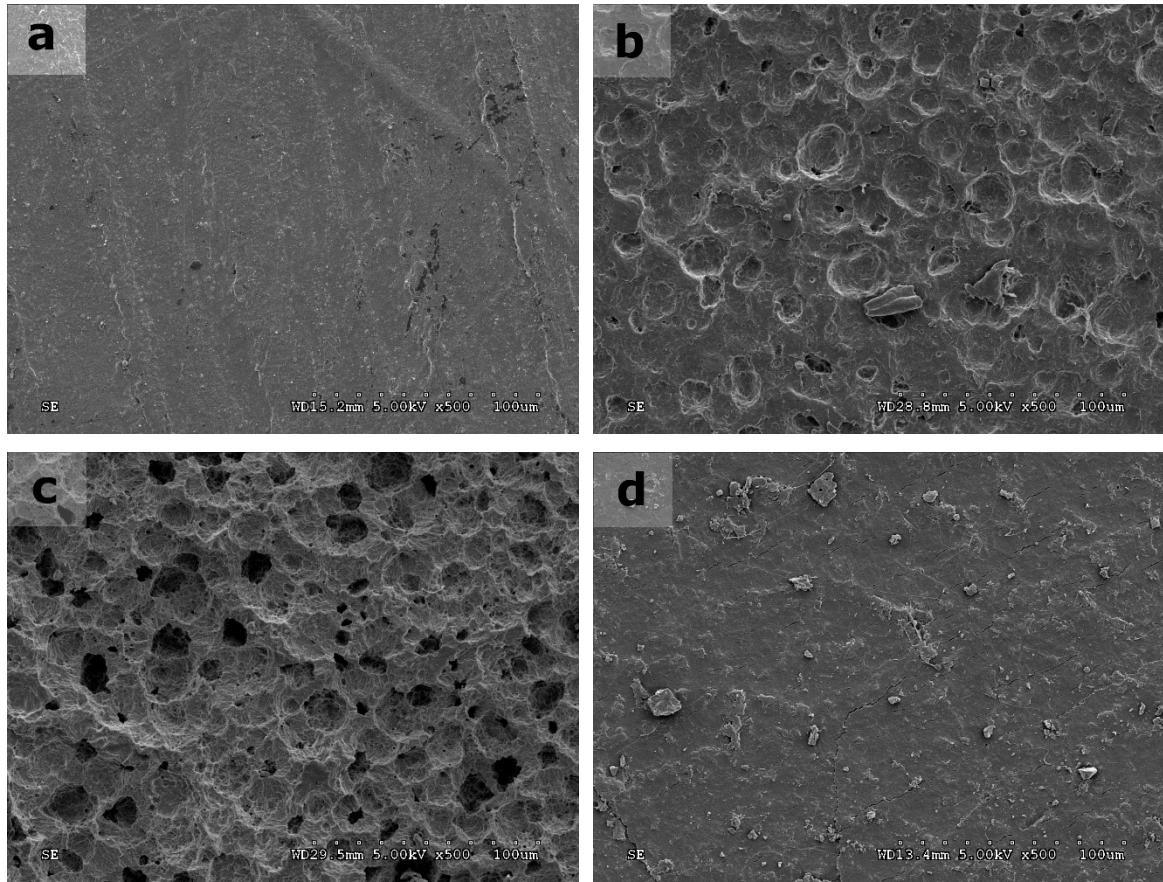


Figure 4.4. SEM micrographs of cPLA sample surfaces before and after hydrolysis at 70°C. a) before hydrolysis b) after 1 day in alkaline medium c) after 5 days in alkaline medium d) after 10 days in neutral medium

Figure 4.5a and 4.5b show the bulk surface after 3 days of hydrolysis in alkaline media and after 20 days in neutral media respectively. The two samples were selected for comparison because they both have lost ~25% of their original weight. The fracture surfaces in the bulk are quite different. The fracture surface for the alkaline media sample was smooth because most of the weight loss occurred from the surface rather than from the bulk of the sample. The micrograph from the sample hydrolysed in the neutral media shows a very irregular surface topology and more interestingly, it clearly shows hexagonal patterns that were left by spherulitic structures. The most probable explanation is that amorphous regions located between spherulites have been preferentially hydrolysed. Therefore, the fracture occurs in between the remaining spherulites. This clearly indicates that in the neutral media, the hydrolysis proceeds more or less uniformly in the bulk of the material. This points to the major difference in erosion mechanism and that essentially in alkaline conditions, the surface

and bulk erosion proceed simultaneously while in neutral and acid media, it is mainly the bulk erosion mechanism is responsible for the weight loss.

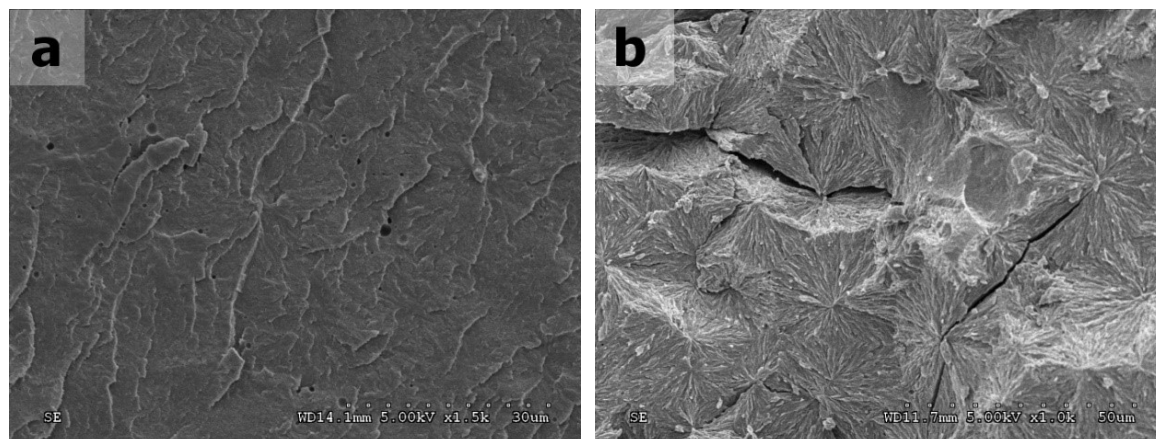


Figure 4.5. SEM micrographs of cPLA fracture surface before and after hydrolysis at 70°C. a) after 3 days in alkaline medium b) after 20 days in neutral medium.

## Crystallization

Hydrolysis in aqueous media resulted in some changes in PLA crystallinity. Figure 4.6, presents the DSC heating thermograms obtained from aPLA and cPLA after being subjected to increasing number of days in distilled water at 70°C. The 0-day result is for the molded sample prior to any contact with the aqueous media. As expected, the aPLA exhibited a clear glass transition at around 57°C and no trace of any cold crystallization or melting at higher temperatures. The cPLA did not achieve any crystallinity upon molding since it was rapidly cooled from the melt-state. It is nonetheless crystallizable and its heating thermograms exhibited a glass transition ( $\sim 61^\circ\text{C}$ ) followed by a broad exothermic peak due to cold crystallization followed by a small endothermic melting peak centered at 165°C. The melting enthalpy (area under peak) was similar to the crystallization enthalpy, indicating that the cPLA was initially fully amorphous. Surprisingly, the aPLA after 3 days in distilled water at 70°C exhibited a clear dual melting peak (117 and 128 °C). This dual melting endothermic increased in size after 5 days of hydrolysis and turned into a single peak after longer hydrolysis. This single peak clearly shifted to lower temperatures between the 10<sup>th</sup> and the 30<sup>th</sup> day of hydrolysis. Lower melting points are typically associated to less perfect crystal structures and to thinner crystalline lamellae thickness. Possibly, some racemisation

is occurring in the material over time. The same behavior was found for samples hydrolysed at 60°C and at 80°C.

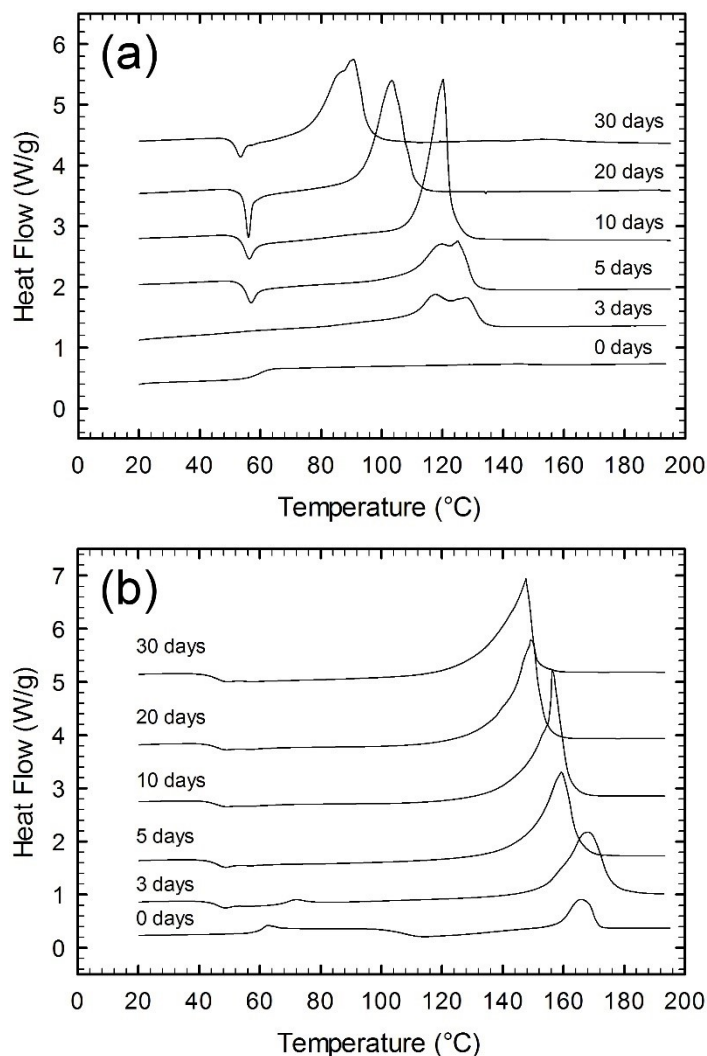


Figure 4.6. DSC thermograms of samples hydrolysed in neutral media at 70°C:  
a) aPLA; b) cPLA.

Crystallization of aPLA was unexpected since this material did not develop a crystalline structure prior to hydrolysis, even upon annealing of several days. In the current situation, however, the extended period under which the material is annealed over its glass transition temperature, the high-water content which may plasticize the material and the molecular weight loss all contributed to reduce the dynamic barrier to crystallization. Since the aPLA

contains a higher fraction of *D*-LA units that act as crystal defects, the crystalline lamellae are smaller and less stable. In the case of cPLA, the immersion in the aqueous media led to the disappearance of the small crystallization peak and creation of a sharper melting peak at 147°C. Thus, the period in the aqueous media enabled full crystallisation of the sample. The melting peak also shifted to lower temperature as the hydrolysis experiment proceeded but at a lower rate than for the aPLA. The melting enthalpy remained nearly constant. It could be envisioned that the more perfect crystals were unaffected by hydrolysis, but that as amorphous chain segments got cleaved, the crystals progressively reorganize into smaller crystals and lower melting temperature crystals.

Figure 4.7 illustrates the melting enthalpy and melting point as a function of molecular weight during hydrolysis at all temperatures. Melting enthalpy was increased by hydrolysis for both, aPLA and cPLA. Before the hydrolysis, all samples were in the amorphous state. For aPLA, the first sign of crystallisation appeared when  $M_n$  was reduced to  $\sim 40\,000\text{ g/mol}$ . This was confirmed by the opacity of the samples. At this stage, no weight loss had occurred. A low melting enthalpy value of  $3.8\text{ J/g}$  was achieved with two melting peaks appearing at  $122^\circ\text{C}$  and  $133^\circ\text{C}$ . When  $M_n$  was decreased to  $2.8\text{ kg/mol}$ , one single melting point was found ( $121^\circ\text{C}$ ) and the melting enthalpy was significantly increased to  $\sim 52\text{ J/g}$ . The melting point was further reduced to  $88^\circ\text{C}$  when  $M_n$  decreased to  $\sim 1.6\text{ kg/mol}$ . The behavior of cPLA was slightly different since only one melting point was found for all  $M_n$  values. Before hydrolysis, cPLA showed a melting point of  $166^\circ\text{C}$ , but no crystallinity was initially present as evidenced by the fact that the melting enthalpy is equal to the crystallization exothermic. When molecular weight was decreased to  $\sim 4.0\text{ kg/mol}$ , the melting point reached  $145^\circ\text{C}$ . The enthalpy development and melting temperature changes were independent of the pH of the media (Figure A.3 in Annexe 1). The cPLA crystallized quickly during hydrolysis; a melting enthalpy of  $25\text{ J/g}$  was reached ( $M_n \sim 92\text{ kg/mol}$ ) in just few hours after the samples was immersed in the hydrolysis media. By further decreasing the molecular weight to  $\sim 4.0\text{ kg/mol}$ , the melting enthalpy increased to about  $70\text{ J/g}$ . This is a very high value for cPLA since upon slow cooling or annealing in dry conditions (i.e. without hydrolysis), the maximum melting enthalpy for this material was around  $45\text{ J/g}$ .



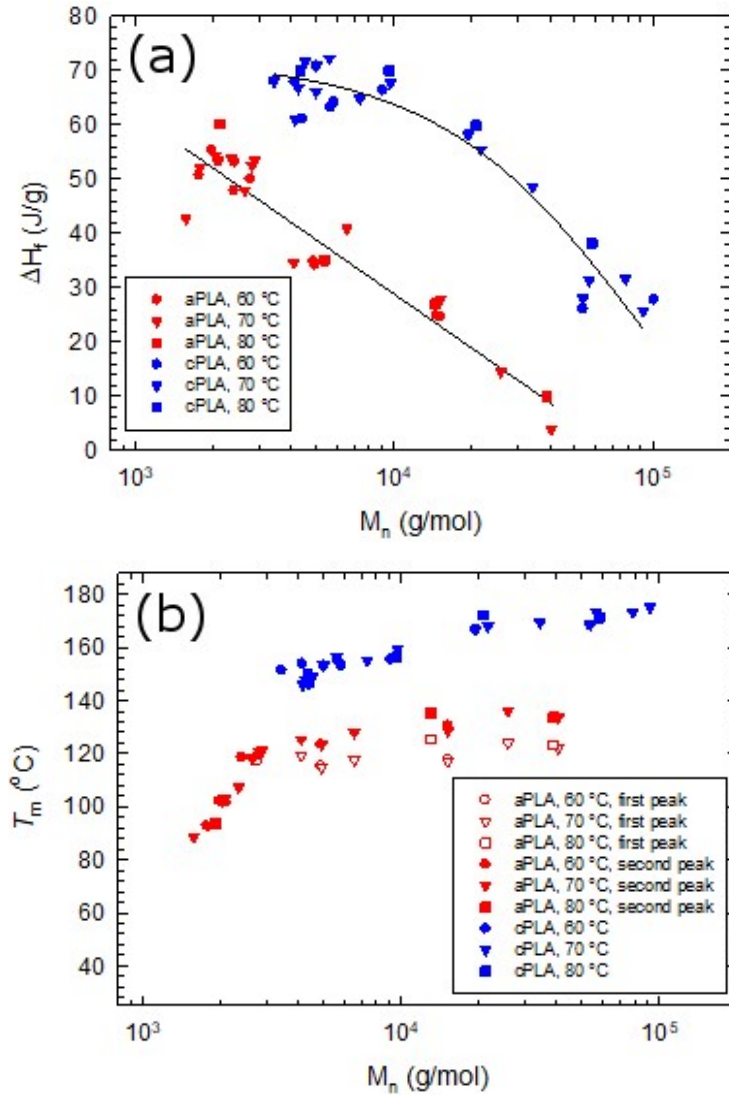


Figure 4.7. a) Enthalpy of fusion and b) melting point as a function of molecular weight ( $M_n$ ) to the neutral media at 60°C, 70°C and 80°C.

### Rheology – Molecular weight relationship

The rheological behavior of polymer melt is strongly affected by molecular weight. At molecular weights below the critical entanglement molecular weight, the polymer viscosity is proportional to  $M_w$ . For molecular weights above the critical entanglement molecular weight, polymer viscosity is known to obey a power-law relation with viscosity increasing proportionally to  $M_w^n$  where  $n$  is an exponent reported to be around 3.4 for linear polymers [112]. Elastic relaxation of the polymer will also be affected in the same way with relaxation time increasing with  $M_w$ . Plateau viscosity is presented as a function of the weight average Molecular weight ( $M_w$ ) for aPLA and cPLA in Figure 4.8. A power-law relation is

observed as expected. Regardless of the hydrolysis conditions, the data fell on a single curve. The power-law exponent  $n$  was 4.0. This value is slightly higher of the 3.4-3.7 power found by Dorgan et co-workers [113, 114] but is in agreement with the 4.0 found by Cooper-White *et al.* (1999) [115].

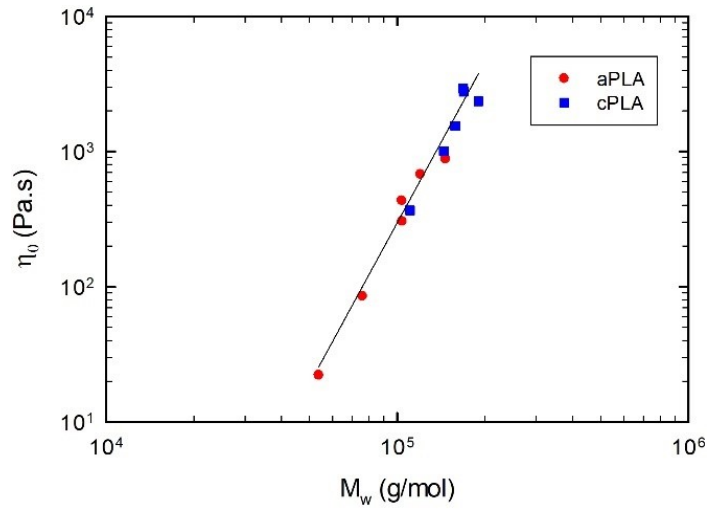


Figure 4.8. Plateau viscosity as a function of Molecular weight for hydrolysed PLA samples.

### Kinetic Analysis

Molecular weight data ( $M_n$ ) vs hydrolysis time in aqueous media for each temperature was analyzed. The three kinetic models described earlier were able to describe hydrolysis behavior but for simplicity, the pseudo first-order kinetics was assumed (c.f. Eq. 4.3 in Introduction). Figure 4.9 presents the molecular weight as a function of hydrolysis time for PLA hydrolyzed in distilled water at 70°C. Since an exponential relation is expected, the data are plotted in log-normal scale. According to this figure, a shift in kinetic rate was observed during PLA hydrolysis. Two linear portions were found corresponding to the following relationships:

$$M_n = \begin{cases} M_{n0_1} e^{-k_1 t} & \text{if } t \leq t_p \\ M_{n0_2} e^{-k_2 t} & \text{if } t > t_p \end{cases} \quad (4.7)$$

where,  $M_{n01}$  is the molecular weight before hydrolysis,  $M_{n02}$  is the  $M_n$ -intercept of 2<sup>th</sup> hydrolysis stage,  $k_1$  and  $k_2$  are the kinetics constants for each stage and  $t_p$  is the shift time between the two stages.

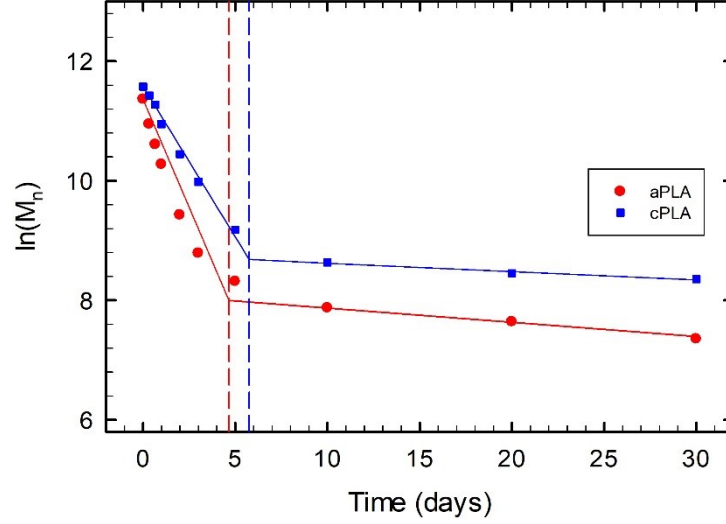


Figure 4.9. Molecular weight ( $M_n$ ) data vs PLA hydrolysis time at 70°C in neutral media (● aPLA; ■ cPLA).

The first stage is characterized by a reaction rate that is one to two orders of magnitude greater than in the second-phase. The same behavior was observed at 60°C and 80°C (Figure A.4 in Annexe 1). This behavior could be explained by observing the weight loss trend. At the beginning, the induction stage took place and no weight loss occurred. The polymer chains reacting in the bulk of the sample contributed to the autocatalytic effect and the reaction was accelerated. By contrast, when weight loss began, the molecular weight had already been reduced by almost 85%. This leads to a reduction of the ester links concentration and a decrease of the autocatalytic effect caused by water dilution and extraction of low-molecular weight lactic acid oligomers. It should be noted that once oligomers are removed by dissolution into the media, it automatically subtracts the low molecular weight portion of the distribution. In addition to the actual Molecular weight reduction by hydrolysis, this effect artificially reduces the kinetics since the lower  $M_n$  species are no longer accounted for. Nevertheless, Eq. 4.3 has been used as a useful tool for kinetics modeling by others [17, 66, 77].

The kinetic parameters in aqueous media are summarized in Table 4.2. As expected, the kinetic constants showed a progressive increase with temperature. The kinetic constant increased by a factor of 2.5 when the temperature was increased by 10°C. With respect to the PLA grade, the aPLA kinetic constants proved not to exceed 1.7 times the corresponding constants for cPLA. In general, the kinetics rates were in the same order of magnitude as those observed in other reports at similar temperatures [14, 78].

Table 4.2. Kinetic parameter of autocatalytic model for PLA hydrolysis in aqueous media

PLA grade	T (°C)	$k_1 \times 10^2$ (days <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (days <sup>-1</sup> )	$M_{n02}$ (g/mol)	$t_p$ (days)
	60	30	1.3	3 400	11
aPLA	70	72	2.4	3 300	4.7
	80	150	5.8	3 900	1.9
	60	18	0.9	6 000	17
cPLA	70	50	1.4	6 400	5.7
	80	125	4.2	6 300	2.2

The temperature dependence of hydrolysis kinetics in aqueous media has been modelled using the *Vogel-Tamman-Fulcher* equation (c.f. Eq. 4.4). The two kinetic constants at the three temperatures were used to calculate the parameters of the VTF equation and these are presented in Table 4.3. The kinetic parameters,  $k_{0i}$  and  $(E/R)_i$ , were calculated by fitting the data in a linear plot, where  $i = 1, 2$ , represent each kinetic stage and  $T_s$  was assumed as 273°C (Figure A.5 in Annexe 1). Despite that only three temperature values were used for this study, the first kinetic stage for both aPLA and cPLA fitted the VFT equation ( $R^2 \sim 1$ ). For the second kinetic phase, aPLA fitted better than cPLA. Regarding the order of magnitude, the results were consistent with prior studies. For example, for aPLA, it was found that the  $(E/R)$  factor was 388.4 K and 358.7 for 1<sup>th</sup> and 2<sup>nd</sup> kinetic stages, respectively, whereas Lyu *et al.* (2007) found an intermediate value of 379 K for hydrolysis of amorphous PLA over a temperature range from 37 to 90 °C [17]. The media effect on hydrolysis kinetics was studied. Hydrolysis at 70°C in three media was used to determine the kinetic parameters. The data of  $M_n$  vs. time for 5 days of hydrolysis was fitted with the pseudo first-order kinetic (c.f. Eq. 4.3).

Table 4.3. *Vogel-Tamman-Fulcher* equation parameter's for PLA hydrolysis in aqueous media.

PLA grade	(E/R) <sub>1</sub> (K)	k <sub>01</sub> (days <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> ( )	(E/R) <sub>2</sub> (K)	k <sub>02</sub> (days <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> ( )
aPLA	388	192	0.99	359	4.7	0.96
cPLA	463	397	0.99	362	3.3	0.89

The kinetic constant  $k_1$ , for both aPLA and cPLA, at four pH values are summarized in Table 4.4. For pH values of 1, 9, 5.4 and 12, the calculated kinetic constants confirmed that the pH did not affect significantly the hydrolysis rate, as already mentioned above (Figure A.6 in Annexe 1). Only the aPLA at pH 12 showed a remarkable acceleration. Hydrolysis rate of aPLA was around 1.4 faster than other pH values. However, this rate was not sufficient to justify the total weight loss in 5 days, thus supporting the assumption that in the strongly alkaline media, degradation proceeds mainly by a surface erosion mechanism.

Table 4.4. Kinetic constant of pseudo first-order model for PLA hydrolysis in various pH values at 70°C.

PLA grade	aPLA				cPLA			
pH	1	5.4	9	12	1	5.4	9	12
k <sub>1</sub> × 10 <sup>2</sup> (days <sup>-1</sup> )	68	72	66	99	45	50	44	50

## 4.2.5 Conclusions

The hydrolysis of PLA in aqueous media was investigated by monitoring changes in sample weight, water uptake, molecular weight distribution, melting enthalpy and melting temperature. Except in a very alkaline medium (pH = 12), the hydrolysis process of PLA proceeded in two stages bulk erosion mechanism. The first stage is characterized by a fast-molecular weight decrease, appearance of a dual peak molecular weight distribution but also by a stable PLA sample weight. The second stage is characterized by a slower molecular weight change accompanied by a gradual sample weight loss due to the dissolution of low molecular weight PLA oligomers into the aqueous media. A porous structure was illustrated by the fact that in this stage, the sample is able to absorb a significant amount of water into

its interconnected pore network. By contrast, in the highly alkaline media, it was shown that PLA hydrolysis occurs mainly through a surface erosion mechanism. In this case, the alkaline medium reacts directly with the sample surface leading to little or no induction period in terms of weight loss and to an observable sample size reduction.

Degradation of amorphous and semicrystalline PLA grades (i.e. grades differing in optical purity) was investigated. The degradation of the amorphous grade was found to be slightly faster than that of a crystallizable PLA grade, but the two materials exhibited very similar responses to changes in media acidity and media temperature. The semicrystalline PLA samples were intentionally molded into amorphous disks through rapid cooling. The semicrystalline PLA can rapidly develop its crystalline structure during the hydrolysis experiments as expected since the hydrolysis was carried out above PLA glass transition temperature. However, the crystallinity level that can be attained during the hydrolysis is much higher than that typically attained in crystallization from the melt state. This can be assessed by heating the PLA samples in a DSC. Melting endotherms (upon heating in DSC) in excess of 70 J/g can be attained. Surprisingly, even the so-called amorphous grade developed a crystalline structure when placed in the aqueous media. This probably contributed to levelling out the differences in terms of degradation rate between the amorphous and semicrystalline grade. Finally, the molecular weight change can be easily correlated with melt viscosity measurements. A power-law relation,  $\mu = M_w^{4.0}$ , was found in agreement with the expected behavior for linear polymers above their critical entanglement molecular weight

.

# CHAPITRE 5 HYDROLYSE DE MÉLANGES PLA/PMMA EN MILIEU NEUTRE ET EN MILIEU ALCALIN

## Avant-propos

### Autours et affiliations :

Edwin J. Rodriguez : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Shant Shahbikian : Assistant de recherche, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Bernard Marcos : Professeur, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Michel Huneault: Professeur, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

**Date de l'acceptation :** 3 novembre 2017

**État de l'acceptation:** version finale publiée

**Revue :** Journal of Applied Polymer Science

**Titre en français :** Stabilité hydrolytique des mélanges PLA/PMMA

**Contribution au document :** Dans ce deuxième article, on a présenté l'hydrolyse des mélanges PLA/PMMA dans des milieux neutre et alcalin à 80°C.



## **Résumé en français :**

*Dans ce travail, on a étudié la stabilité hydrolytique des mélanges de polylactides (PLA) et du poly méthacrylate de méthyle (PMMA) préparés tous les deux par extrusion. L'hydrolyse a été suivie en fonction du temps par la réduction de la masse molaire, la perte de masse, l'eau absorbée et le développement de la cristallinité en milieu neutre et alcalin à 80°C. Avant l'hydrolyse, la cristallisation du PLA dans les mélanges PLA/PMMA a été fortement empêchée par la présence du PMMA. Par contre, le PLA a cristallisé rapidement durant le cours de l'hydrolyse. La présence du PMMA dans les mélanges a augmenté la stabilité structurelle durant l'hydrolyse de tous les mélanges. Par exemple, en milieu neutre, le PMMA présent a retardé et réduit la perte de masse mais il n'y a eu aucun impact sur la cinétique de l'hydrolyse. Également, en milieu alcalin, la perte de masse a été fortement retardée par la présence du PMMA et dans ce cas, la cinétique de l'hydrolyse a été dépendante du contenu en PMMA. La microstructure des mélanges exposés aux milieux d'hydrolyse a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Les résultats ont révélé que l'hydrolyse sélective du PLA a produit des pores interconnectés de dimensions variant entre 20-50 nm. Basé sur ces observations, le mécanisme d'érosion subit par les matériaux d'étude a été discuté.*

**Mots clés :** PLA, PMMA, mélange PLA/PMMA, hydrolyse du PLA.

## 5.1 Hydrolytic Stability of Polylactide and Poly(methyl methacrylate) Blends

Edwin RODRIGUEZ<sup>1</sup>, Shant SHAHBIKIAN<sup>1</sup>, Bernard MARCOS<sup>1</sup>, Michel A. HUNEAULT<sup>1</sup>

Department of Chemical and Biotechnological Engineering, Université de Sherbrooke  
2500, boulevard de l'Université, Sherbrooke (Québec) CANADA J1K 2R1

### 5.1.1 Abstract

*The hydrolytic stability of polylactide/poly(methyl methacrylate) blends prepared using a twin-screw extrusion process was investigated. The effects of hydrolysis were monitored in neutral and alkaline media at 80°C by tracking the changes in molecular weight distribution (MWD), weight loss, water uptake and crystallization behaviour. The crystallinity of PLA in blends prior to hydrolysis was shown to be largely hindered by the presence of PMMA. However, PLA recrystallized rapidly during hydrolysis. The PMMA in the blends was shown to provide increased hydrolytic and structural stability to the blends. In the neutral medium, the presence of PMMA delayed and reduced the weight loss but did not significantly affect PLA degradation kinetics. On the other hand, in the alkaline medium, the weight loss rate was strongly decreased in presence of PMMA and the kinetics of degradation was shown to be dependent on PMMA content. The microstructure of these blends throughout the hydrolysis process was also examined by scanning electron microscopy. A porous structure, with interconnected pores in the 20-50 nm range, was developed due to the selective removal of PLA. Based on these morphological observations, erosion mechanism of PLA/PMMA blends are discussed.*

**Keywords:** PLA; PMMA; PLA/PMMA Blends; PLA Hydrolysis

### 5.1.2 Introduction

Polylactide (PLA) is a thermoplastic polyester that has attracted much attention in recent years due to its biobased origin. Its high rigidity, transparency and low cost have enabled PLA to become the most successful biobased commodity polymer with applications mainly in food and beverage packaging. One drawback of PLA in long-term applications is that it is prone to hydrolysis, especially in presence of humidity and at temperatures close or exceeding its glass transition. The hydrolysis of PLA proceeds in three steps: 1) diffusion of

water into the polymer matrix, 2) hydrolysis of esters links with a decrease of molecular weight and 3) production and counter-diffusion of water-soluble lactic acid monomers and oligomers leading to weight loss. The ratio between water diffusion rate and the hydrolysis rate determines if a surface or bulk erosion mechanism will occur [54]. If the hydrolysis reaction rate is fast compared to water diffusion, the surface is hydrolysed before water diffuses into the bulk of the material leading to surface erosion without any molecular weight change in the bulk. Conversely, if the rate of water diffusion is fast compared to the hydrolysis reaction rate, the polymer matrix is always saturated with water and the cleavage of polymer chains can occur uniformly through the material thickness. In this case, the polymer matrix erodes and hydrolyses homogeneously leading to bulk erosion. Bulk erosion can be accelerated by the entrapment of the lactic acid in the bulk leading to an auto-catalytic bulk erosion mechanism [15, 116]. In the case of autocatalytic bulk erosion, chain scission and weight loss would be expected to proceed faster in the inner sample than near its surfaces because of the auto-catalytic effect of the entrapped monomer. In general, the erosion mechanism depends on hydrolytic media, sample thickness and temperature. For example, in an alkaline media, Tsuji *et al.* (1998) found that semi-crystalline PLA films exposed to 0.01N NaOH solutions at 37°C [57], hydrolyzed mainly by a surface erosion mechanism. On the other hand, in a neutral media, Burkersroda *et al.* (2002) found that the erosion mechanism was dependent on the sample thickness [55]. They proposed a theoretical model to predict the erosion mechanism of different polymer matrices. Based on literature data, their model calculated a critical device dimension,  $L_c$ , over which the mechanism changed from bulk erosion to the surface erosion mechanism. In the case of PLA, it was found that the erosion mechanism proceed via bulk, bulk-autocatalytic and surface erosion mechanisms for the sample thickness lower than 0.5 mm, between 0.5-2 mm and 7.4 cm, and higher than 7.4 cm, respectively [55].

Several studies have investigated the kinetics of PLA hydrolysis [15, 17, 52, 63, 67, 101]. Based on our previous work, an exponential model of the drop in molecular weight over time can be successfully described by two stages [101]:

$$M_n = \begin{cases} M_{n0_1} e^{-k_1 t} & \text{if } t \leq t_p \\ M_{n0_2} e^{-k_2 t} & \text{if } t > t_p \end{cases} \quad (5.2)$$

where  $M_{n01}$  is the molecular weight prior to hydrolysis;  $M_{n02}$  is the molecular weight intercept of the second hydrolysis stage;  $k_1$  as well as  $k_2$  are the kinetic constants for each stage and  $t_p$  is the time where the shift occurs between the two stages. The first stage, was called the induction period and was characterized by a dramatic drop in molecular weight without any weight loss. In this phase, the hydrolysis reaction was accelerated because the polymer chains in the sample contributed to the autocatalytic effect. In the second stage, weight loss began through counter-diffusion of low-molecular-weight lactic acid oligomers out of the polymer matrix.

Early literature studies on the hydrolysis of PLA were at low temperature, around 37°C, due to the interest in PLA in biomedical applications. Hydrolysis is very slow below PLA's glass transition especially in a dry environment. Therefore, later studies have investigated the hydrolysis in humid or aqueous conditions with temperatures near or above the glass transition temperature, where macromolecular chains acquire greater mobility. Weir *et al.* (2004) compared the hydrolytic degradation of semi-crystalline PLA plates in neutral phosphate buffer solution at 37, 50 and 70 °C [61, 66]. Interestingly, the authors noted similar patterns in weight loss, molecular weight drop and crystallinity evolution but in different time scales. For example, a given molecular weight drop (to around 13% of initial value) that occurred over 300 days at 37°C was found after only 9 days at 70°C. Similar results were found by Rodriguez and co-workers [101]. Likewise, Tsuji *et al.* (2001) studied films with different initial crystallinity degrees at 97°C and showed that the  $M_n$  dropped to an average of 1.5% of initial value for all samples in only 40 hours [62]. Furthermore, Tsuji *et al.* (2001) investigated hydrolysis in the molten temperature range, between 180 and 350 °C, in water saturated environment and found that complete hydrolysis was possible within a few minutes [62]. In terms of crystallinity development during hydrolysis, Tsuji *et al.* (1998) found for thin amorphous PLA films in an alkaline medium that the crystallinity increased only by 8% after 150 days [57]. At higher temperatures, above  $T_g$ , it was found that PLA crystallinity increases to its maximum level within 24 h [101].

The hydrolysis is the first step toward PLA's biodegradation. Even though biodegradation may be a proper end-of-life scenario for plastics that will be disposed in an industrial or municipal waste treatment facility, there are numerous applications where the desired service life need to be increased or, at least, carefully controlled. Several methods have been employed to tackle this issue and to improve the hydrolytic stability of PLA [117–121].

The first one, developed by Tsuji (2000) [117] was to blend PLA made from the *L*- and *D*-lactic acid enantiomers, known as PLLA and PDLA respectively. The PLLA and PDLA mixtures were solution blended to form a so-called PLA stereocomplex and tested for hydrolysis resistance at 37°C in a neutral buffer. The hydrolytic resistance of the PDLA/PLLA blends was significantly better than that of the PLLA or PDLA alone. It was postulated that stronger interaction between PLLA and PDLA delayed water diffusion. In later work, Tsuji *et al.* (2010) showed that this effect could be further enhanced by using multiblock PDLA/PLLA copolymers and examined the hydrolytic resistance at  $T > T_g$  by following the material's molecular weight [118]. At temperature above PLA's  $T_g$ , the improvement in hydrolytic stability were relatively marginal. Even though incremental hydrolysis improvement was obtained by these routes, they implied specialized synthesis and solvent blending which are not readily transferable to a commercial scale. A second strategy reported in the literature was copolymerization of PLA with epoxidized soybean oil to form a star-shaped polymer [120]. In that study, a racemic *LD* Lactic acid was used as the starting point for polymerization. Even though some improvement was obtained by the copolymerization with epoxidized soybean oil, the reference PDLA suffered much more hydrolysis than the reference PLLA or PDLA used in the earlier study of Tsuji (2000) [117]. A third strategy, proposed by Ma *et al.* (2015) consisted in surface-modifying PLA to increase its hydrophobicity [121]. This strategy was based on a common practice in the textile industry known as the pad-dry curing. In this procedure, the PLA fibers were surface coated with a crosslinkable hydrophobic perfluoro-chemical resulting in a great improvement in hydrolytic stability measured in this case at 50°C and neutral conditions. Weight loss was reduced from 16% over 8 weeks to around 1% and molecular weight was reduced only by 20%. While this strategy seems promising, adding a cross-linked coating to PLA can be costly when considering commodity applications. In the textile area, an alternative route that was proposed by Reddy *et al.* (2008) [119] was the blending PLA with an hydrophobic polymer, namely polypropylene. This was readily amenable to an industrial scale since the blending and melt spinning can be done using conventional melt processing techniques. The authors reported a two-fold reduction in the biodegradation rate of the PLA phase in a 50/50 blend. Unfortunately, the mechanical properties dropped significantly when forming the immiscible PLA/PP blend. For example, the thread tenacity of the 50/50 blend dropped by factors of 2 and 3 compared to the tenacity of pure PLA and pure PP, respectively.

PLA will form immiscible polymer pairs with most other polymers and unless a compatibilization strategy is found, mechanical properties will be adversely affected. In this context, it would be more interesting to examine how forming a miscible blend between PLA and a hydrolytically stable polymer could improve the overall stability. PLA exhibits miscibility with few polymers including polyvinyl acetate [122], polyglycol [123], poly(methyl methacrylate) (PMMA) [28]. Among these, Poly (methyl methacrylate) (PMMA) is the most hydrolytically stable. It is an amorphous polymer with a high Young's modulus, low elongation at break and high transparency.

A limited number of studies have investigated the miscibility of the PLA/PMMA blend [28–31, 92, 93]. Egiburu *et al.* (1998) first blended PLA and PMMA in a common solvent and carried out calorimetry on the resulting blends [28]. They observed two  $T_g$  right after blending but after a first heating to the melt state, a single transition was observed, indicative of a single-phase blend. The same behavior was later observed by Zhang *et al.* (2003) [92] for solvent-precipitated and solvent-cast blends. Contradictory results were found for blends prepared in the melt state with some authors reporting a phase separation [29, 30] while others reported a single phase [31, 90]. One way to explain these different observations is that the blend has an upper critical solubilisation temperature [93, 97]. Despite the effectiveness of melt mixing technique to obtain miscible blends, the increase in the molecular weight of the constituent polymers, i.e. PLA and PMMA, has been shown to promote phase separation [30, 29].

The phase behavior of the blend may directly affect the hydrolysis phenomenon. To our knowledge, only two studies on the hydrolysis of PLA/PMMA blends can be found in the literature [89, 90]. Shirahase *et al.* (2006) monitored the weight loss of PLA/PMMA melt-processed films at 37°C in alkaline solutions [90]. The presence of PMMA, up to 30 wt%, was shown to worsen the hydrolytic stability of the blend compared to the neat PLA. However, further addition of PMMA improved the stability by decreasing the hydrolytic degradation rate. According to the authors, PLA/PMMA blends remained amorphous during hydrolysis at 37°C in alkaline medium. In another study, Kucharczyk *et al.* (2011) studied the hydrolytic degradation of 1 mm thick sheets in an alkaline medium at 37°C for 250 h and monitored the evolution of the blend mechanical properties [89]. Blends with 60 to 100 wt% PLA were too deteriorated for mechanical testing. For 40 to 55 wt% PLA blends, the tensile strength was reduced to half of its original

level. On the other hand, the mechanical properties were not significantly altered in the blends with a PLA content of 25 wt%.

In this study, the main aspects related to hydrolytic stability of PLA/PMMA blends in both neutral and alkaline media at temperatures above PLA's glass transition will be investigated. The influence of PMMA content on the degradation kinetics will be monitored through weigh loss, water absorption and molecular weight measurements. The crystallinity development during hydrolysis, the morphological features created during the hydrolytic degradation, and therefore, the creation of extremely fine porous structure due to erosion will be closely studied. Furthermore, based on the observations made throughout this work, a refined schematic model of erosion mechanism will be proposed.

### **5.1.3 Experimental**

#### **Materials and sample preparation**

The polylactide (PLA), supplied by NatureWorks LLC under tradename Ingeo 4032D, was a semi-crystalline grade with around 2% *D*-LA. The polymethyl methacrylate (PMMA) was Altuglas V826 supplied by Arkema. The PLA and PMMA were melt-blended in a Readco Kurimoto® RK1 lab size twin-screw extruder at 180°C and pelletized. Subsequently, the dried samples were compression molded at 210°C in the form of 25 mm diameter disk samples with ~2 mm thickness and an approximate weight of 1.1 g. The samples were rapidly cooled down to room temperature under pressure in the compression molding press through an integrated cold-water recirculating system. The overall cooling time was 6 min. Prior to blending and to molding, the materials were dried under vacuum at 40°C for 24 h.

#### **Hydrolysis test**

The compression molded disks were subjected to hydrolysis by inserting them in 50 ml centrifugal tubes containing 30 ml of hydrolysis media for up to 30 days at 80°C. This temperature was chosen because it was higher than the glass transition temperature of all blends and therefore accelerated the hydrolysis reaction. For all blends, hydrolysis was carried out in neutral and alkaline media. The hydrolysis in neutral media was performed at pH 7.4 in a 0.12N phosphate buffered solution. The media was renewed with fresh solution every 7 days. The alkaline media consisted of a 0.4N NaOH solution at pH 12. Whenever,

the hydrolysis was performed in alkaline condition, i.e. pH = 12, the complete renewal of the hydrolysis media was performed as soon as the variation in the pH level reached 0.5 unit. All experiments were performed in quintuplicate and the mean was reported.

### Weight loss measurement

The initial mass of the sample,  $m_0$ , was measured prior to hydrolysis. Then, after being subjected to hydrolysis for selected periods, the samples were removed from the hydrolysis media, wiped dry and weighed to determine the “wet” mass,  $m_{wet}$ . Afterwards, they were dried for 5 days at 40°C in a vacuum oven. The mass of the dried samples,  $m_{dry}$ , was then measured, and the weight loss fraction of the samples was calculated as follow:

$$W_{loss} = \frac{m_0 - m_{dry}}{m_0} \quad (5.3)$$

The weight loss fraction gives an indication of the amount of material that has been hydrolysed and that has dissolved into the hydrolysis media. Interestingly, the wet mass,  $m_{wet}$ , can give us indication on the porosity of the sample since the water in the pores is not removed by the crude wiping step. Therefore, for all samples, a water uptake ratio,  $W_{up}$ , was calculated using the mass of wiped samples after hydrolysis,  $m_{wet}$ , and the corresponding mass of completely dried samples,  $m_{dry}$ :

$$W_{up} = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{wet}} \quad (5.4)$$

The water uptake ratio is expressed in unit mass of water per unit mass of the wet blend. A porosity fraction could be obtained by multiplying the water uptake ratio by the ratio of specific gravity of the wiped sample to that of water as follows:

$$porosity = W_{up} \left( \frac{\rho_{sample}}{\rho_{water}} \right) \quad (5.5)$$

The specific gravity changes of the sample cannot be precisely determined experimentally and will change slightly with blend composition since  $\rho_{PMMA} = 1.18 \text{ g/ml}$  and  $\rho_{PLA} = 1.24 \text{ g/ml}$  and with water content. As an approximation however, the specific gravity of the sample can be determined by the following equation:

$$\frac{1}{\rho_{sample}} = \left( \frac{1 - W_{up}}{1 - W_{loss}} \right) \left( \frac{1 - W_{loss} - W_{PMMA,0}}{\rho_{PLA}} + \frac{W_{PMMA,0}}{\rho_{PMMA}} \right) + \frac{W_{up}}{\rho_{water}} \quad (5.6)$$



Where  $w_{PMMA,0}$ , is the PMMA mass fraction in the blend before hydrolysis. The porosity measurement can potentially enable to distinguish between surface erosion and an erosion mechanism that proceeds through an open pore network.

### **Molecular weight characterization**

The molecular weight characterizations were carried out on pure materials, as well as on the blends prior and after hydrolysis. This was done using gel permeation chromatography (GPC) from Agilent 1100 HPLC series equipped with Agilent ResiPore® columns and refractive index (RI) detector. Tetrahydrofuran, THF, at 40°C was used as the mobile phase at a flow rate of 0.6 *ml/min*, and the columns were calibrated with polystyrene standards. Three samples were taken and dried at the end of each hydrolysis step. Prior to GPC analyses, these samples were dissolved in THF between 30 to 40 °C, and subsequently filtered by means of a 0.45  $\mu m$  filter. In order to obtain the molecular weight distribution, MWD, of PLA in the blend before and after hydrolysis, the PMMA molecular weight distribution, before and after hydrolysis, was subtracted from the MWD of each blend obtained by GPC.

### **Thermal characterization**

The glass transition temperature  $T_g$ , melting temperature,  $T_m$ , and melting enthalpy,  $\Delta H_m$ , were characterized before and after hydrolysis using a single heating scan at +10°C/*min* by TA Instruments Q2000 differential scanning calorimeter (DSC). All samples were subjected to two heat/cool cycles during DSC analyses. The melting enthalpy of PLA in the blends,  $\Delta H_{m,PLA}$ , had to take into account the actual amount of PLA present in the blend. It was calculated using the following equation:

$$\Delta H_{m,PLA} = \frac{\Delta H_m}{w_{PLA}} \quad (5.7)$$

where,  $w_{PLA}$  is the actual mass fraction of PLA in the blend. Since the actual weight fraction changes due to weight loss, the weight fraction of PLA after hydrolysis was obtained from the following equation:

$$w_{PLA} = \frac{w_{PLA,0} - W_{loss}}{1 - W_{loss}} \quad (5.8)$$

where,  $w_{PLA,0}$  is the original mass fraction of PLA in the blend prior to hydrolysis, and  $W_{loss}$  is the weight loss fraction during hydrolysis. It is worth mentioning that this equation is based on the assumption that PLA was the only component in the blend that was contributing to weight loss.

## **Morphological characterization**

The microstructure of the dried hydrolyzed blends was observed by scanning electron microscopy either directly at the surface exposed to the hydrolysis medium or in the bulk of the sample. For the surface observation, no further preparation was required. For the bulk observations, blends were fractured at the ambient temperature, embedded in an epoxy resin and then microtomed at ambient temperature using a Leica® SM2500 sliding microtome. Both types of samples, i.e. surface or bulk, were then coated with a gold layer and the micrographs were obtained using a FEG-SEM Hitachi S-4700 scanning electron microscope operated at 3 kV.

### **5.1.4 Results and Discussion**

Figure 5.1 presents DSC thermograms obtained during the first heating and first cooling of neat PLA, neat PMMA and all PLA/PMMA blends prior to hydrolysis. The numerical values of the transition temperatures and enthalpies are summarized in Table 5.1. Upon first heating, neat PMMA showed a glass transition around 115°C (Figure 5.1.a). For pure PLA and PLA/PMMA blends, a sharp endothermic peak was present upon heating at around 65°C. This peak can be associated to an enthalpic relaxation of PLA. Enthalpic relaxation is a common aging effect in amorphous polymers that were cooled to temperature slightly below their glass transition temperature. The enthalpic relaxation occurred simultaneously and is thus superimposed with the glass transition. In the case of the blends, this complicates the analysis and possibly interferes with observation of other transitions. Therefore, the discussion on the glass transition will be delayed to the cooling experiments. In terms of crystallization and melting behaviors, the neat PLA exhibited a relatively sharp crystallization peak around 12°C and a melting peak around 172°C. The crystallization

temperature shifted with increasing PMMA content from 126 to 144 °C. This shift in crystallization window can be explained by the reduction in mobility in presence of PMMA chains that are more viscous and have a higher  $T_g$ . It is an indirect indication that PMMA chains are directly interacting with PLA.

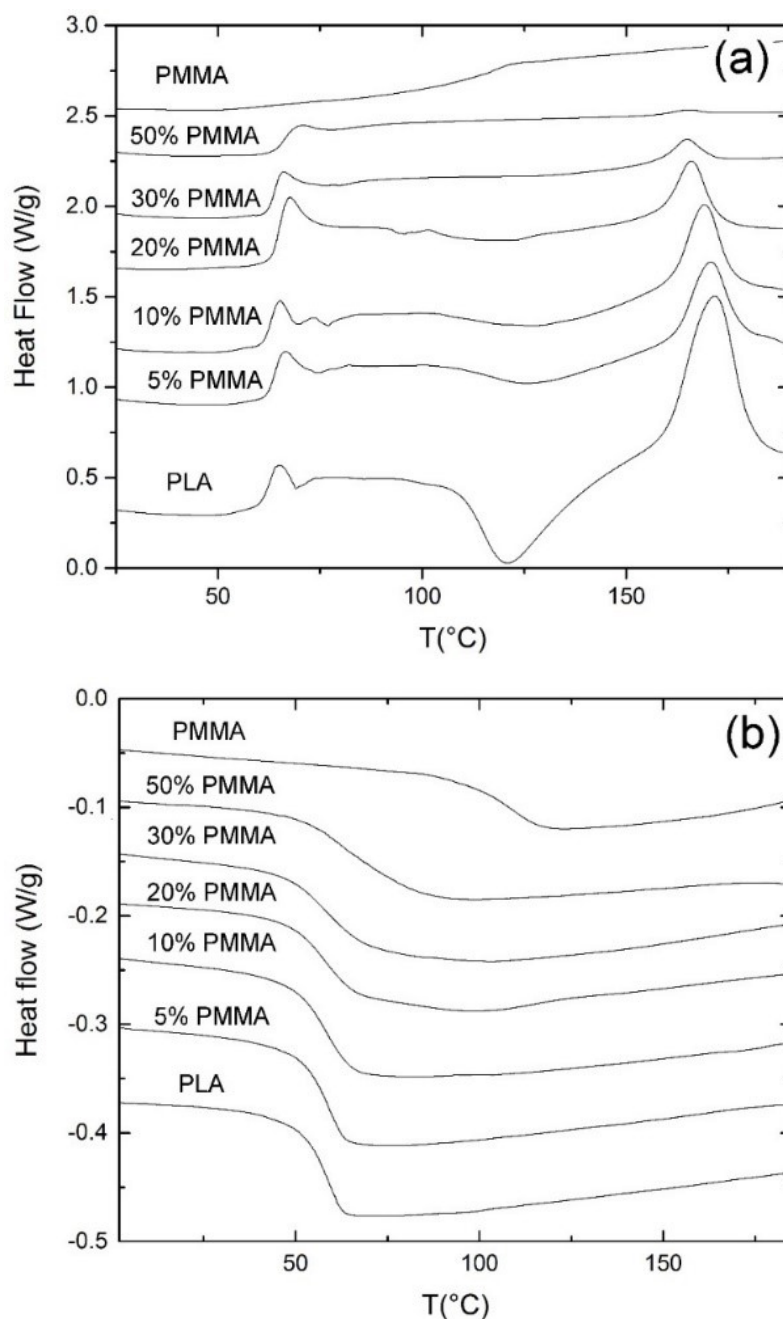


Figure 5.1. DSC first a) heating and b) cooling curves, for neat PLA, PLA/PMMA blends and neat PMMA before hydrolysis.

The melting temperature also decreased with PMMA content, but the enthalpy decrease was even more drastic. For example, only 5% of PMMA induced a drop of 2°C in the melting temperature whereas the melting enthalpy was reduced by half. This crystallization kinetic disruption clearly suggests that PMMA and PLA show some degree of interaction at the macromolecular scale. The crystallization and subsequent melting enthalpy decreased in presence of PMMA to the point where the 50% PLA blend barely exhibited any crystallinity. For PLA and for blends, the crystallization enthalpy, summarized in Table 5.1, were similar to the melting one, confirming that the materials were essentially amorphous prior to hydrolysis.

Table 5.1. Thermal properties of PLA/PMMA blends after extrusion and prior hydrolysis.

<b>PMMA wt (%)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g PLA)</b>	<b>T<sub>g</sub><sup>*</sup> (°C)</b>
<b>0</b>	121	172	40	58
<b>5</b>	126	170	20	58
<b>10</b>	128	169	20	58
<b>20</b>	141	167	12	61
<b>30</b>	129	164	5.4	61
<b>50</b>	135	165	2.2	67
<b>100</b>	---	---	---	109

(\*) obtained from first cooling

In order to more clearly examine the glass transition of the blends, the calorimetric data upon cooling is presented in Figure 5.1b upon cooling, PLA and PMMA exhibited relatively sharp glass transitions centered around 58 and 109 °C. For the blends, a single glass transition was detected. It increased slowly from 58 for neat PLA to 67°C for the 50% PMMA blend. The width of the glass transition (i.e. the temperature interval between the onset and the end of the transition) increased dramatically from ~9° for PLA to ~30°C with the addition of 50% PMMA. This indicates some degree of miscibility but possibly with a wide range of composition fluctuation within the blend leading to domains that are richer in PLA and others richer in PMMA.

### Weight loss evolution during hydrolysis

Figure 5.2 presents the weight loss for PLA, PMMA and PLA/PMMA blends during the hydrolysis in neutral and alkaline media at 80°C.

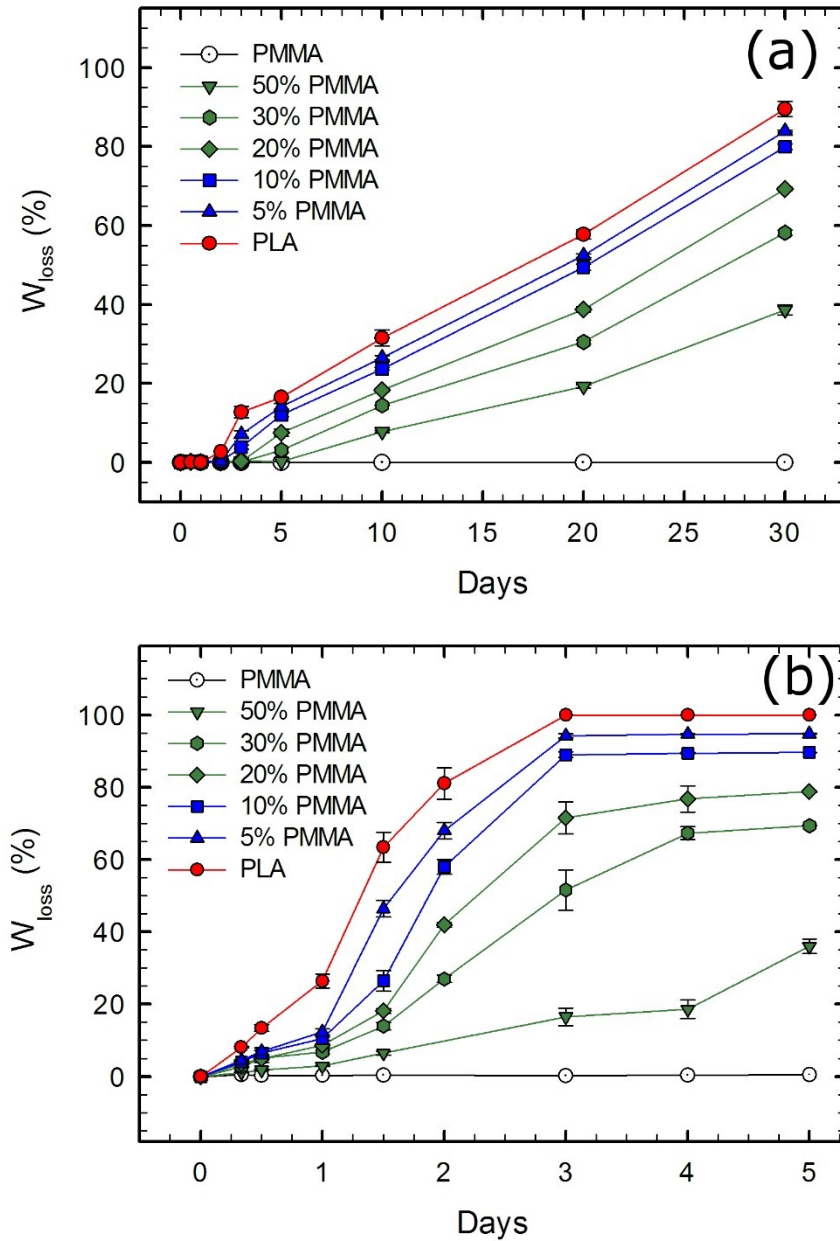


Figure 5.2. Weight loss as a function of time of hydrolysis for neat PLA, neat PMMA and PLA/PMMA blends in a) neutral and b) alkaline media at 80°C.

As depicted in Figure 5.2.a, the weight loss of PLA and PLA/PMMA blends in the neutral medium was characterized by an induction period with no loss in sample mass, followed by a constant rate of weight loss. By contrast, the PMMA reference suffered no measurable weight loss. The induction period of the blends increased with PMMA content: with only 5% PMMA, the induction period was doubled relative to that of pure PLA (1 day) and it was multiplied by 5 for the 50% PMMA blend. The weight loss rate, measured as the slope of the weight loss curves, decreased from 2.8 for PLA to 1.6 wt%/day for the 50% PMMA blend. The decrease in the weight loss rate, and the simultaneous increase in the induction period can be associated to the restricted diffusion of the hydrolysis medium inside the blend, and, later in the erosion process, on a similar restriction for the diffusion of the lactic acid monomer and oligomers from the bulk of the material towards the aqueous medium. Figure 5.2b summarizes the weight loss during hydrolysis in the alkaline medium. PMMA was unaffected while for PLA and for the blends, the weight loss began immediately with no induction period. After three days, blends with 5 and 10 wt% PMMA reached a plateau while the neat PLA sample was completely hydrolysed. On the other hand, five days were required for the complete hydrolysis of PLA in blends containing 20 and 30% PMMA. The 50% PMMA blend lost only 36% of its initial weight in the same period. This indicates that only 72% of the initial PLA in the blend was hydrolysed, and therefore, PMMA was able to shield the PLA and to improve the hydrolytic stability of the PLA within the blends. In relative terms, the presence of PMMA slowed down the weight loss more in the alkaline medium than in the neutral medium.

Figure 5.3 presents the porosity of the samples as a function of the weight loss fraction. The porosity fraction was calculated from the wet and dry sample weight as explained in the Experimental section. The porosity vs weight loss data gives precious indications on the erosion mechanism. A sample that would lose weight only through surface erosion could exhibit a large weight loss but no porosity. By contrast, if hydrolysis occurred in the bulk of the material with the solid material being replaced by voids, the porosity fraction would be equal to the weight loss. In the neutral medium, all the porosity data fell on a single line as a function of the weight loss. The data for the neutral media is close to a theoretical curve with a slope of 1 (i.e. porosity fraction = weight loss fraction) regardless from the PMMA content. This indicates that in all cases in the neutral media, the weight loss lead to pore formation and thus that a bulk erosion mechanism was favored. By contrast, in the alkaline

medium, the slope of the Porosity vs Weight loss curve was composition dependent. For pure PLA, the slope was around 0.20 indicating roughly that 80% of the weight loss did not lead to void formation. Therefore, the predominant hydrolysis mechanism was surface erosion even though bulk erosion was not inhibited. The slope increased rapidly with PMMA content suggesting that the presence of PMMA gradually changed the erosion mechanism from one that is predominantly surface driven to one that is bulk driven. At 50% PMMA, the slope attained a value around 0.75 indicating that 75% of the erosion lead to voids. The competition between the surface and bulk erosion mechanisms depends largely on the ratio between the diffusion rates and the reaction rates. If the hydrolysis rate is high such as in the alkaline media, the surface reaction occurs rapidly and account for a greater portion of the hydrolysis. In the neutral media, the surface reaction is slow while the acidity increases in the bulk of the material as lactic acid and lactic acid oligomers diffuse out. This leads to an auto-catalytic effect that favors bulk erosion.

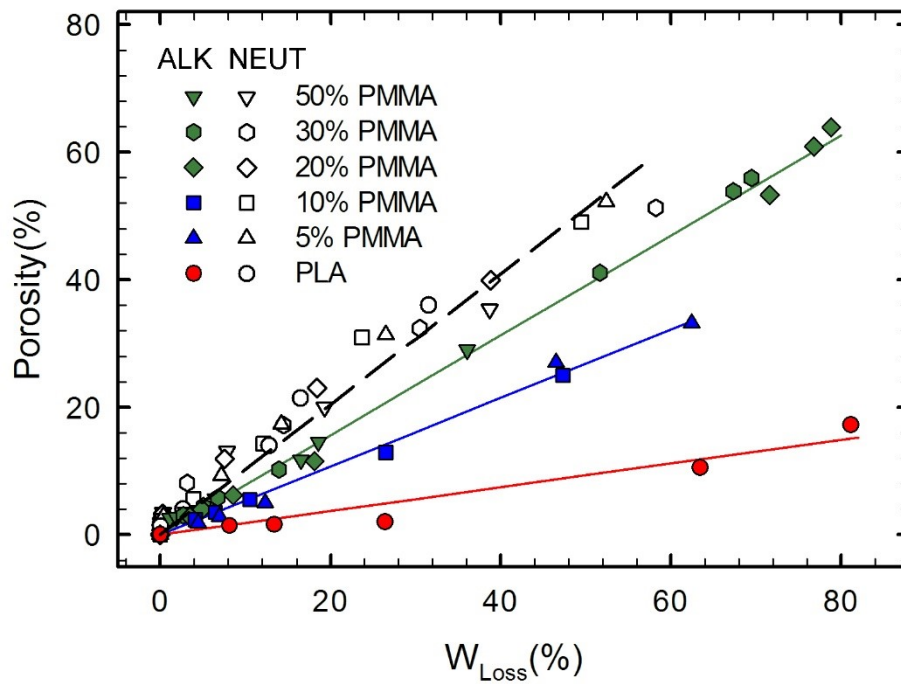


Figure 5.3. Porosity as a function of weight loss during hydrolysis in neutral (unfilled symbols) and alkaline (filled symbols) media.

## Molecular weight evolution

Molecular weight distribution (MWD) was determined for PLA, PMMA and all PLA/PMMA blends. Figure 5.4 displays the evolution of MWD for PLA, PMMA and for the 50% PMMA blend over immersion time in the neutral media. Prior to hydrolysis, PLA exhibited a slightly higher average molecular weight than PMMA. However, PMMA was unaffected by the immersion in the neutral or alkaline media while PLA exhibited a rapid decrease in molecular weights. Monomodal distributions were observed for neat PLA, as well as neat PMMA prior to hydrolysis (Figure 5.4a). At this stage, the number average molecular weight ( $M_n$ ) of PLA and PMMA were 98 and 54 kDa, respectively. After being subjected to the neutral medium for increasing periods, the molecular weight of PLA decreased, and the molecular weight distribution became narrower. By contrast, PMMA was unaffected by exposition to the neutral medium. In the case of the 50% PMMA blend (Figure 5.4b) the initial distribution seemed monomodal and did not enable to distinguish the contribution of the PMMA from that of the PLA. With time, PLA was hydrolysed while PMMA remained unchanged. Interestingly after 5 and 10 days of hydrolysis, a trimodal distribution was observed. The higher molecular weight peak was associated with the unaffected PMMA phase. The two others may be linked to the PLA. A potential explanation for the two populations may come from differences in diffusion rates close and away from the sample interface with the hydrolyzing media. For the material hydrolyzing far from the interface, the lactic acid increases because it cannot diffuse out as rapidly as it is produced. This can lead to auto-catalysis and thus to faster hydrolysis. The material close to the interface is in a regime where diffusion of water in and of lactic acid out is fast enough to prevent auto-catalysis. After sufficient time, the pore structure gets established limiting diffusion issues and the PLA molecular weight distribution can become monomodal again. After 30 days of hydrolysis, we therefore only observe one small low-molecular weight associated to the hydrolyzing PLA and one strong peak associated to the unaffected PMMA portion. To better illustrate the separate evolution of the two materials and to determine the kinetic parameters specific to the PLA, the distributions were mathematically deconvoluted. The results are depicted in (Figure 5.4c). For quantitative analysis and in order to model the kinetics of hydrolysis, the number average molecular weight ( $M_n$ ) of PLA was calculated at different the stages of hydrolysis



from the deconvoluted distributions. The bimodal feature was not taken into account for kinetic purposes.

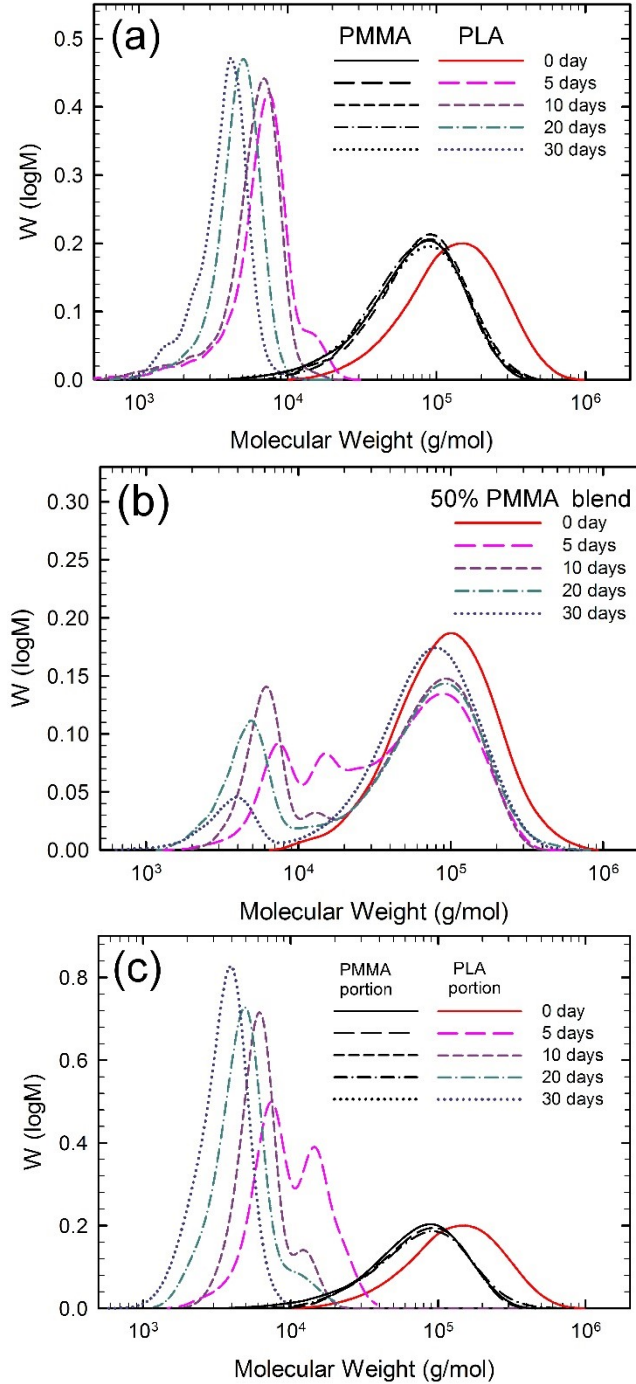


Figure 5.4. Molecular weight distribution (MWD) of selected samples in neutral medium: a) evolution of MWD for neat PLA and neat PMMA during hydrolysis; b) evolution of MWD for 50 wt% PMMA blend during hydrolysis; and c) PLA and PMMA portions in the 50 wt% PMMA blend after deconvolution.

Figure 5.5 presents the PLA number average molecular weight over time for all blends on a log-normal scale. The drop in molecular weight over time was described by a two-stage exponential model described in the Introduction section. The kinetic parameters obtained from the data for each blend are summarized in Table 5.2. In the neutral media, as depicted in the Figure 5.5a, the molecular weight of PLA dropped rapidly in a first stage and then followed a lower rate, two orders on magnitude smaller. This two-stage behavior had already been observed in earlier work on neat PLA [101]. It is noteworthy that the duration of the first stage of molecular weight drop correspond approximately to the induction period during which the sample mass is constant. During the second stage, weight loss occurs simultaneously to molecular weight reduction since lactic acid and soluble lactic acid oligomers leach out of the material. It must therefore be understood that the measured molecular weight is that of the remaining material. For the PLA/PMMA blends, the PMMA concentration does not seem to affect the molecular weight evolution of PLA in the neutral media. This can be associated to the bulk erosion mechanism. In a bulk erosion mechanism, the diffusion of water molecules is fast compared to the hydrolysis rate and therefore PLA can be considered constantly saturated with water, letting hydrolysis occur simultaneously throughout the entire material. Apparently, the presence of PMMA in the blend does not alter significantly the water diffusion process. This was supported by independent water absorbency measurements. Even though PMMA is not prone to hydrolysis, it was shown to absorb up to 2% water which was twice the amount absorbed by PLA in the same conditions. Therefore, the PLA in the blend hydrolyses at a similar rate as if it was a single material. By contrast, in the alkaline medium, the  $M_n$  decay rate decreased as the PMMA content increased (Figure 5.5b). For PLA and for 5 and 10% PMMA blends, the erosion was so quick that a single exponential decay is observed prior to complete destruction of the sample. This is in line with the predominance of the surface erosion mechanism in the alkaline medium. In the extreme case where hydrolysis would occur only at the media/polymer interface, one could imagine that the molecular weight of the non-hydrolysed sample would remain unchanged even though part of the PLA would already have been hydrolysed into lactic acid or soluble lactic acid oligomers. In the current situation, the molecular weight of the sample drops simultaneously as the samples get surface eroded. This indicates that fast surface hydrolysis which was responsible for rapid weight loss occurs simultaneously with bulk hydrolysis caused by diffusion of the aqueous medium into the sample and the slower hydrolysis reaction affecting the sample molecular weight. In the case of neat PLA and of

the low PMMA content blends, the hydrolysis was so fast that PLA was completely degraded in less than two days before the stage 2 of Molecular weight decrease was observed. For the higher PMMA content blend, a two-stage molecular weight evolution was observed.

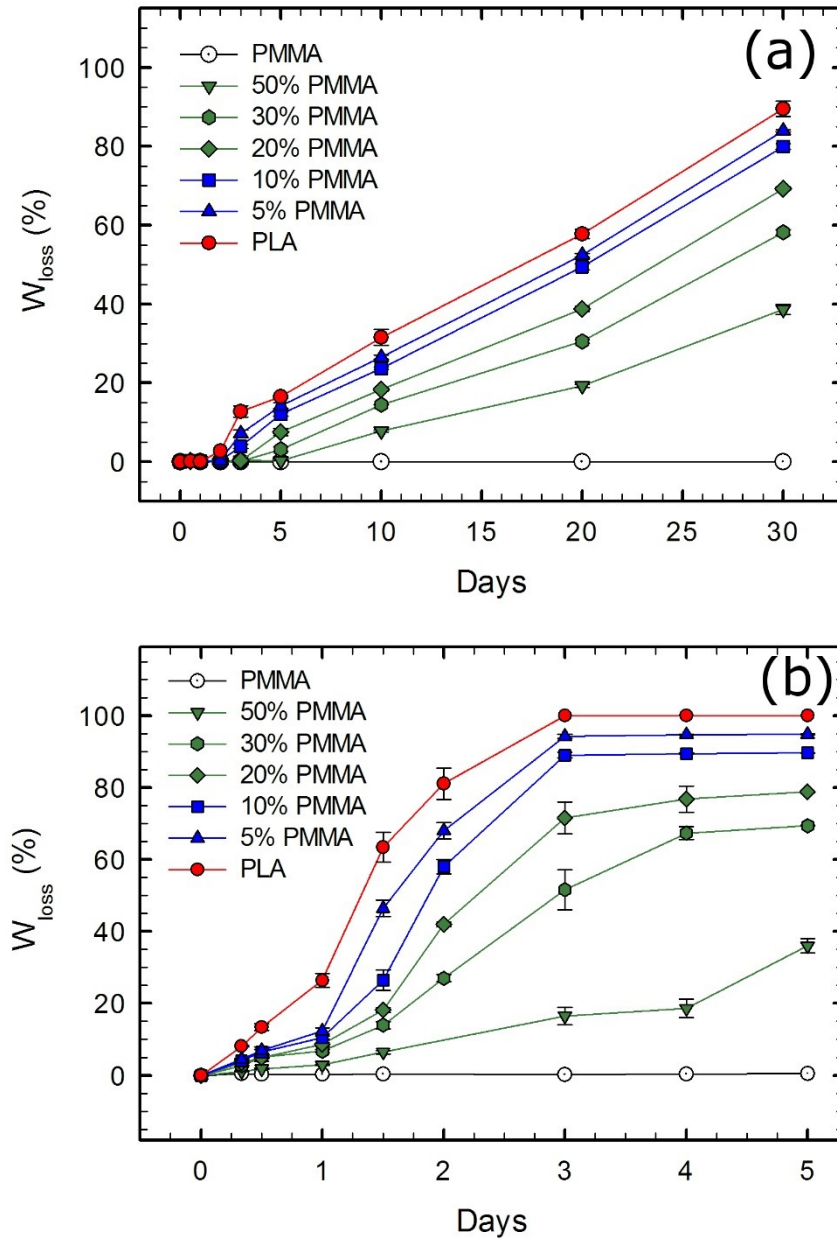


Figure 5.5. Evolution of PLA number average molecular weight ( $M_n$ ) in PLA/PMMA blends as a function of the hydrolysis time in: a) neutral; and b) alkaline media.

To compare the molecular weight evolution in the neutral and alkaline media, it is interesting to compare the kinetic parameters reported in Table 5.2. The presence of PMMA slowed down the hydrolysis rate of PLA in the alkaline medium: the kinetic constant,  $k_1$ , decreased from  $129 \text{ days}^{-1}$  for neat PLA, to  $104 \text{ days}^{-1}$  for blends with 5-10 wt% PMMA and finally to  $79 \text{ days}^{-1}$  for blends with 20-50 wt% PMMA.

Table 5.2. Kinetic parameters of PLA hydrolysis in PLA/PMMA blends for both neutral and alkaline media at  $80^\circ\text{C}$ .

Media	%PMMA	$k_1 \times 10^2$ ( $\text{days}^{-1}$ )	$k_2 \times 10^2$ ( $\text{days}^{-1}$ )	$M_{n02}$ ( $\text{g/mol}$ )	$t_p$ ( $\text{days}$ )
Neutral	All blends	91	2.2	6 670	3.0
Alkaline	0	130	-	-	-
	5	100	-	-	-
	10	100	-	-	-
	20	79	33	31 000	2.5
	30	79	33	31 000	2.5
	50	79	8.1	15 000	2.6

This behavior could be explained by the predominant role of the surface erosion mechanism in the alkaline media. The presence of PMMA on the surface reduces the contact area between PLA chains and the liquid media thus limiting hydrolysis. Also, when pores will develop due to PLA mass loss, the presence of PMMA will slow alkaline media diffusion. It is noteworthy that the kinetic parameters in the neutral and alkaline media are not radically different by contrast with the order of magnitude difference in weight loss rate. Again, this is due to the fact that the measured molecular weight evolution is associated to the bulk hydrolysis mechanism and that this mechanism is not affected much by the media alkalinity since only water is expected to diffuse into the bulk of the material.

### Crystallinity development during hydrolysis

Figure 5.6 shows DSC thermograms of 50 wt% PLA/PMMA blends after hydrolysis in neutral and alkaline media for selected periods. The 0-day data, i.e. prior to hydrolysis, exhibits no cold crystallization and no melting peak confirming that the samples were initially amorphous. Crystallization occurred rapidly in both media and relatively sharp melting peaks were observed after one day in the hydrolysis media. The peak became sharper

but shifted to lower temperature as the exposition period to the hydrolyzing media increased. The area of the endotherm also decreased with time as the PLA content in the material decreased.

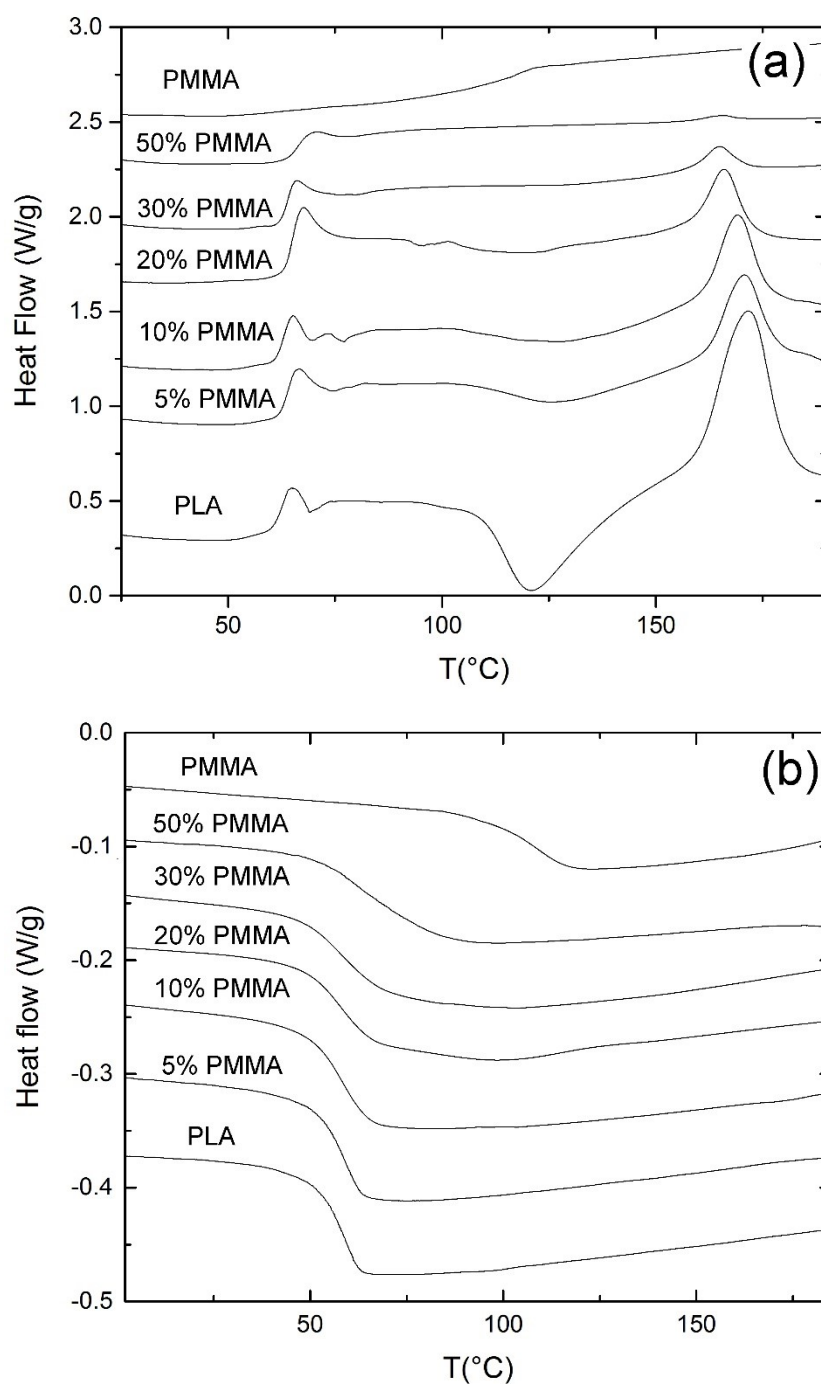


Figure 5.6. DSC first heating curves for 50 wt% PMMA blends after hydrolysis at  $80^{\circ}\text{C}$  in: a) neutral; and b) alkaline media.

The peak shift to lower temperature may be the result of the composition and molecular weight change. In a miscible blend between an amorphous and a semi-crystalline polymer, the melting temperature of the latter is reduced by the presence of the former. The increased PMMA concentration and the reduction in PLA molecular weight are two factors that would contribute to a reduction in the peak melting temperature. The blends showed only one very broad glass transition prior to hydrolysis but after one day in the hydrolyzing media, two separate transitions were observed at 76 and 106 °C. The first  $T_g$ , more than 15 °C above pure PLA's  $T_g$ , could be ascribed to a PLA-rich phase. The second  $T_g$ , 10 °C below that of PMMA, could be ascribed to a PMMA rich phase. The glass transition was difficult to locate for longer hydrolysis periods. This shifting of glass transition temperature suggested that a phase separation occurred during the hydrolysis process.

The melting enthalpy and the melting peak temperature for all blend compositions over hydrolysis time is summarized in Figure 5.7. It should be noted that the enthalpy reported in this figure are on a PLA weight basis rather than on a blend weight basis. The melting enthalpy increased quickly during the early stages of hydrolysis regardless of the blend composition. Values in excess of 80 J/g<sub>PLA</sub> were obtained. These values are very high for PLA since its theoretical pure crystal enthalpy is in the vicinity of 93 J/g [124]. The enthalpy values either stabilized or dropped slightly over time. Over the same time period, the melting peak temperature decreased from initial values around 170°C to values below 150°C. The presence of PMMA in the blends reduced only slightly and not systematically the melting enthalpy and melting temperature. It can be postulated that the drastic drop in PLA molecular weight and the plasticization of the amorphous phase due to the presence of lactic acid monomer and of the hydrolysis medium dramatically increased the chain mobility which in turn favored a more complete crystallization. The enthalpy-drop over time and drop in melting temperature could be explained by the drop in molecular weight, by increased concentration of PMMA chains and possibly by racemization reactions that would increase the concentration in *D*-lactide over time.

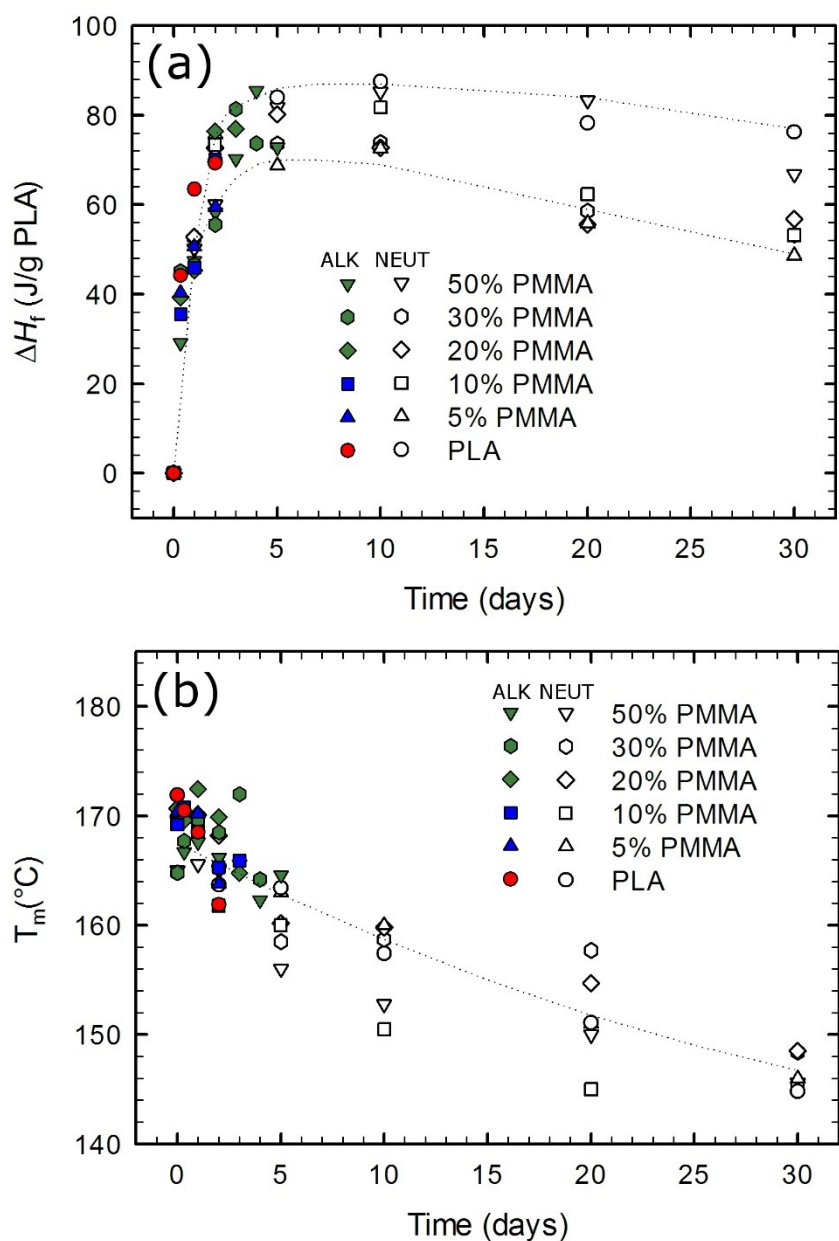


Figure 5.7. Evolution of thermal properties during hydrolysis at 80°C in both neutral and alkaline media: a) melting enthalpy; and b) melting temperature.

### Visual appearance after hydrolysis

Figure 5.8 shows pictures of PLA, PMMA and PLA/PMMA disks that were subjected to the neutral medium at 80°C for selected periods. All samples were transparent before hydrolysis and the PMMA reference remained unchanged over the whole immersion period. The appearance of neat PLA and PLA/PMMA blends changed from transparent to translucent already after only 0.5 days of immersion. Later, the samples changed from



translucent to opaque white after a period that seemed to increase with PMMA content. The first transition can be directly linked with the rapid crystallisation of the PLA phase discussed above. The PLA was able to rapidly crystallize regardless of the PMMA content and this is confirmed by the visual transition. The translucent to opaque transition, by contrast, was concentration dependent. It was observed after 2 days for PLA, after 5 days for the 5-30% PMMA samples and after 10 days for the 50 wt% PMMA blend. This probably coincides roughly with a critical level of porosity and is in line with the increase in weight loss induction period and the decreased rate of porosity development that was observed with increasing PMMA content.

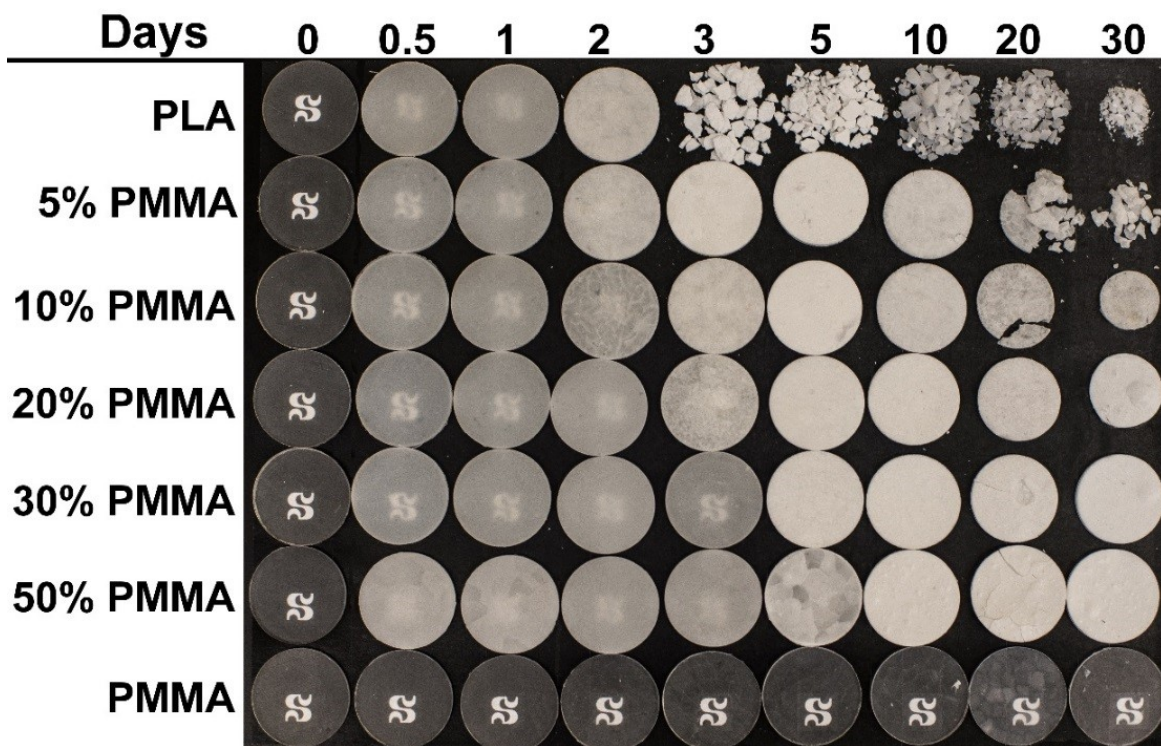


Figure 5.8. Visual appearance of samples before and after selected periods in neutral medium at 80°C.

The structural integrity of the samples also changed dramatically with PMMA content. After two days, the neat PLA samples fragmented into small pieces. With only 5 wt% of PMMA, the integrity of the samples was maintained for ten days while the 10% PMMA mixture maintained its integrity for the full 30<sup>th</sup> day test duration. Apparently, the presence



of as little as 10% PMMA provided sufficient structural integrity to the blend enabling retention of a disk shape even after 80% weight loss. However, even if the disk shape was conserved, the sample size was reduced by the hydrolysis process. The initial sample diameter remained nearly invariable in the first 3 days, in line with the fact that little or no weight loss occurred in this period. After this induction period, the diameter started to decrease significantly for the low PMMA content blends. This could be seen as an argument supporting surface erosion. However, porosity results already indicated that a large part of the weight loss occurred within the bulk of the sample. It is noteworthy that the material is close to its  $T_g$  facilitating deformation and therefore, it is likely that the size change is a bulk recovery phenomenon to compensate for the microscopic void appearing in bulk of the material.

Similar pictures but for the samples subjected to the alkaline medium are shown in Figure 5.9. The whole-time scale of the experiment was compressed compared to the experiments in the neutral medium due to the faster hydrolysis, but similar features were observed.

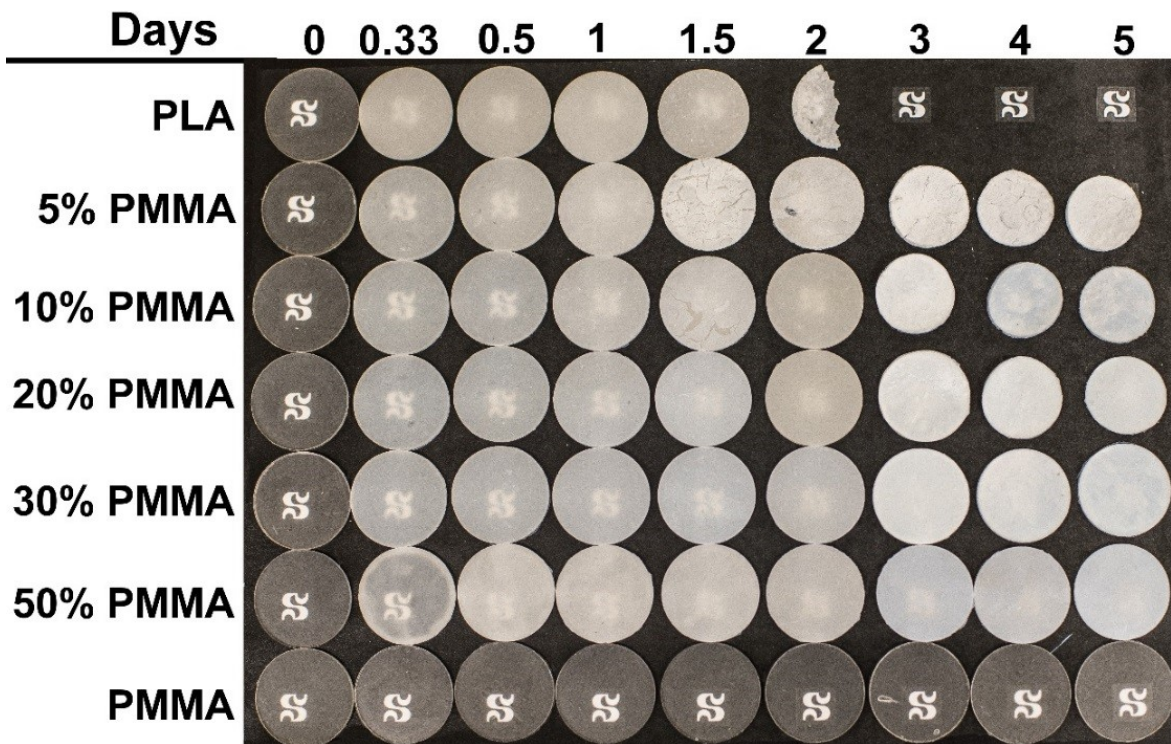


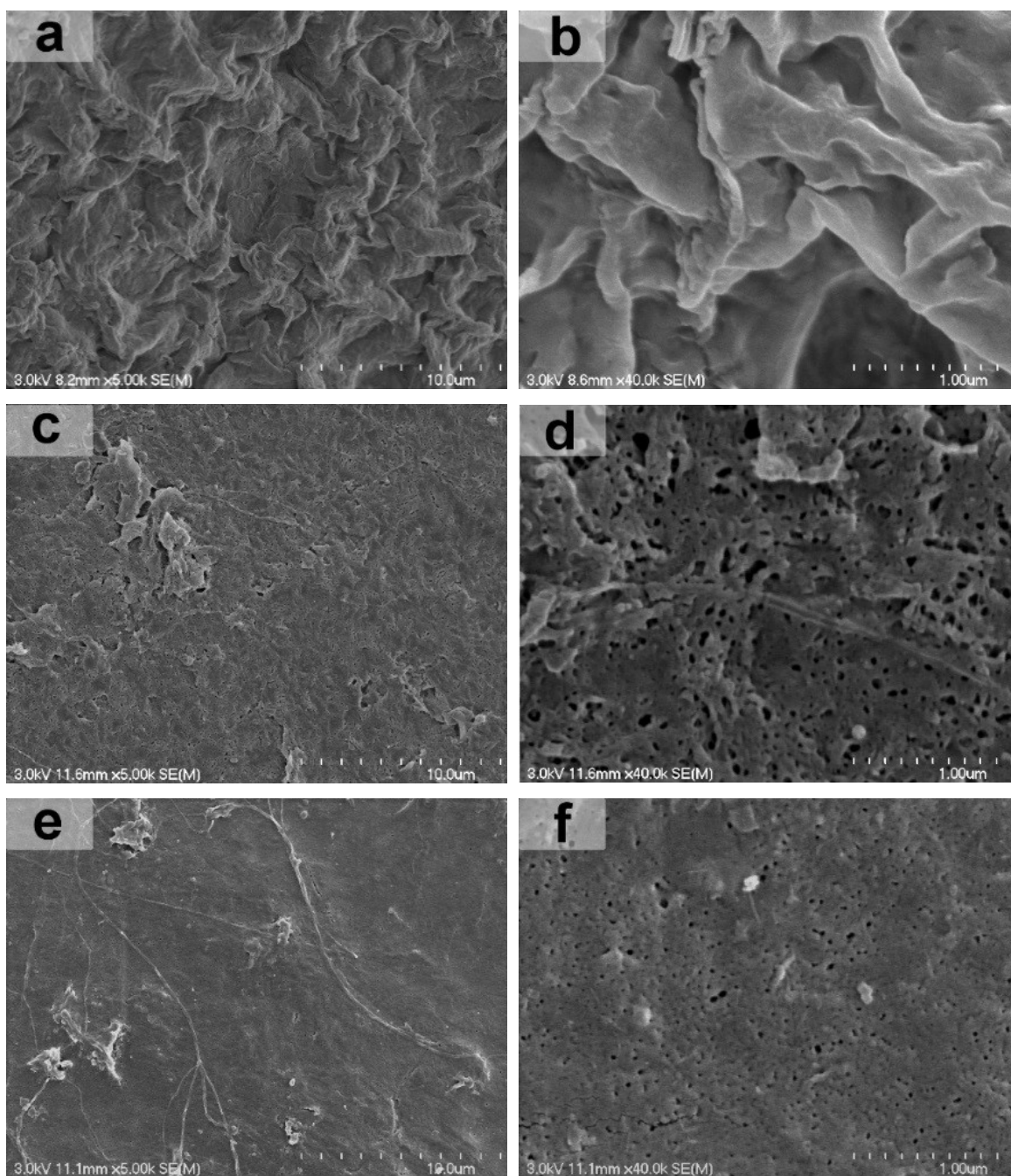
Figure 5.9. Visual appearance of samples before and after selected periods in alkaline medium at 80°C.

The appearance of the samples rapidly changed from transparent to translucent within half a day. The transition from translucent to opaque also occurred, this time around the third day again when significant porosity within the sample appeared. As little as 5% PMMA enabled retention of sample integrity after complete PLA hydrolysis. Surprisingly, the diameter evolution in the alkaline media was not so different and in fact, for similar PMMA concentration, the final disk diameter was slightly greater in the alkaline media than in the neutral media. The mechanisms related to size and shape retention will be discussed further after examining the microstructure of the hydrolysed samples.

### **Microstructure of hydrolysed materials**

Figure 5.10 shows the SEM micrographs from the surfaces of PLA and for 20% and 50% PMMA blends exposed to the neutral medium for 20 days. The weight loss ratio for these samples was respectively 58, 39 and 19 %, respectively. Before hydrolysis, all surfaces were smooth and featureless (micrograph not shown). After hydrolysis, neat PLA showed a rough surface topology. Regular patterns left by spherulitic structures can be found. These were probably revealed by the preferential hydrolysis of the amorphous matter surrounding or within the spherulites. Even if PLA hydrolyses mainly through a bulk erosion mechanism in the neutral media, evidence of pores was not found, possibly due to polymer deformation in the aqueous media (at  $T > T_g$ ) or due to contraction during the drying of the sample. The 20 and 50% PMMA blends appeared smooth at low magnification but small holes on the surface were apparent at high magnification. The cavities were 30-60 nm wide in the 20% PMMA blend and around 20 nm for the 50 wt% PMMA blend. Presumably, the pores were the result of preferential degradation of PLA; whereas the non-eroded areas on the surface of these micrographs represented the blend constituted by the PMMA portion and of the PLA that has not yet hydrolysed.

A similar analysis was performed on surfaces exposed to the alkaline medium. Figure 5.11 presents the SEM micrographs for neat PLA, 20 and 50 wt% PMMA blends hydrolyzed for 1.5 and 4 days. After 1.5 days, the surface of the neat PLA was very rough and exhibited, at high magnification, some cavitation. The PLA sample, at this point, had lost 63% of its initial weight. The absence of a well-developed pore structure therefore seems to support the idea that most of the weight loss occurred through a surface erosion mechanism.



Low magnification x5k

High magnification x40k

Figure 5.10. SEM surface micrographs of selected samples after 20 days of hydrolysis in neutral medium: (a,b) PLA; (c,d) 20 wt% PMMA blend; and (e,f) 50 wt% PMMA blend.

For the 20% and 50% PMMA blends after 1.5 days of alkaline hydrolysis, a plain surface with some cavitation in the 30-70 *nm* range (see high magnification SEM) was observed.

In these conditions, the samples had suffered weight loss on 18 and 6% respectively. The number of cavities was smaller for the 50% PMMA blend. Similar features were found after 4 days with the number and size of pores increasing only slightly even though the weight loss fraction at this point for the 20 and 50% blends were respectively around 80 and 20%.

To investigate the microstructure in the bulk of the material, the samples were fractured, and the internal surfaces were examined. Figure 5.12 presents the SEM micrographs of these fractured surfaces for neat PLA, 20% and 50 wt% PMMA blends exposed to the neutral medium. For neat PLA, the initial surface appeared to be smooth with no particular morphological features and did not change much even after 20 and 30 days of hydrolysis.

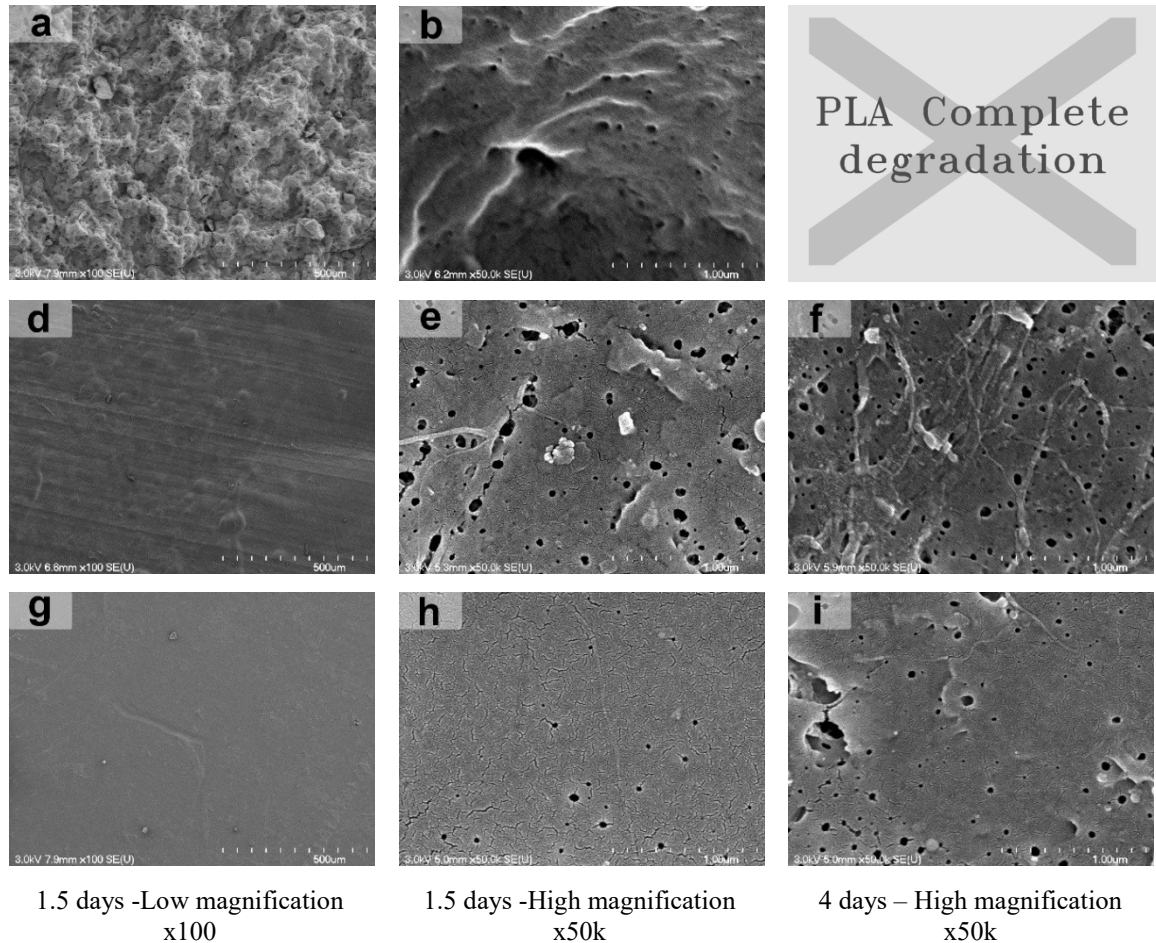


Figure 5.11. SEM surface micrographs of selected samples after hydrolysis in alkaline medium: (a, b, c) PLA; (d, e, f) 20 wt% PMMA blend; and (g, h, i) 50 wt% PMMA blend.

As explained earlier, pores in pure PLA were never evidenced possibly due to deformation in the aqueous media or because of sample contraction during drying. However, the 20% and 50 wt% PMMA blends revealed intriguing details. The initial surface, prior to hydrolysis were featureless but samples subjected to 20 days of hydrolysis exhibited random dots with size ranging between 30 and 60 *nm*. After 30 days of hydrolysis, the number of dots was greater, and a porous structure was also revealed. The developed open pore structure is obviously the result of PLA hydrolysis and leaching. Since after 30 days, most of the PLA has been removed, the observed structure is composed essentially of the remaining PMMA.

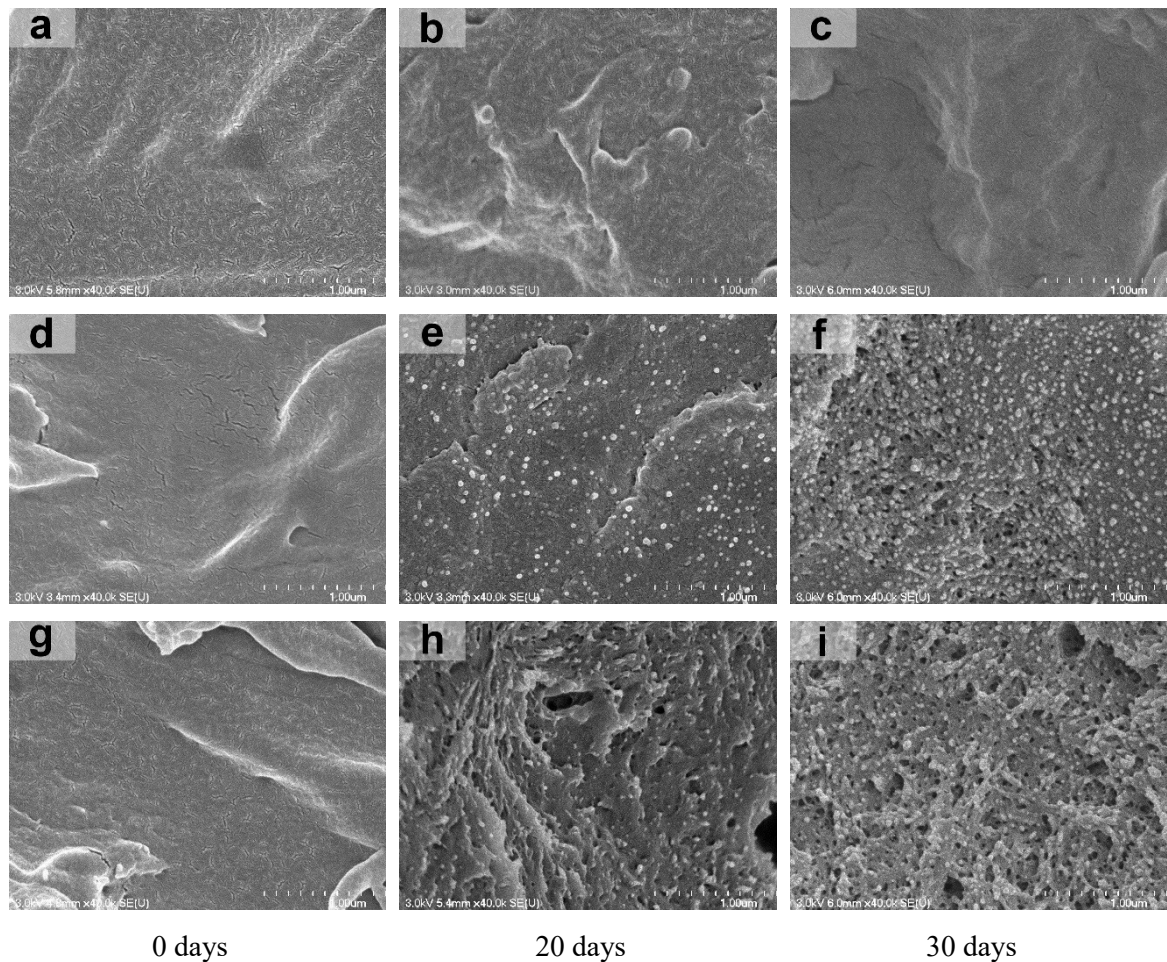


Figure 5.12. SEM micrographs of the bulk of selected samples after hydrolysis in neutral medium: (a, b, c) neat PLA; (d, e, f) 20 wt% PMMA blend; and (g, h, i) 50 wt% PMMA blend.



Bulk observations were also made for samples subjected to the alkaline medium. The morphology for 20% and 50 wt% PMMA blends after 1.5 and 4 days of hydrolysis are shown in Figure 5.13. After 1.5 days, the bulk morphologies were not significantly altered. However, after 4 days, a severely eroded structure with countless drop-like structures was observed for the 20% PMMA blend. Micrographs taken at the center of the sample (in the thickness direction) and near the edge, close to the outer surface of the sample showed similar porous structures. It is noteworthy that PLA removal was complete at this point for the 20% PMMA sample. For the 50% PMMA blend, the center and edge microstructure differed substantially. It is noteworthy that for this blend after 4 days, PLA removal is still underway. On the edge, where PLA removal is probably completed, a very porous structure was observed. In the center, a non-eroded structure with multiple “dots”, similar to results in the aqueous medium, was observed. These droplets, that appear in lighter color on the micrographs, are apparently PMMA that has phase-separated out from the material.

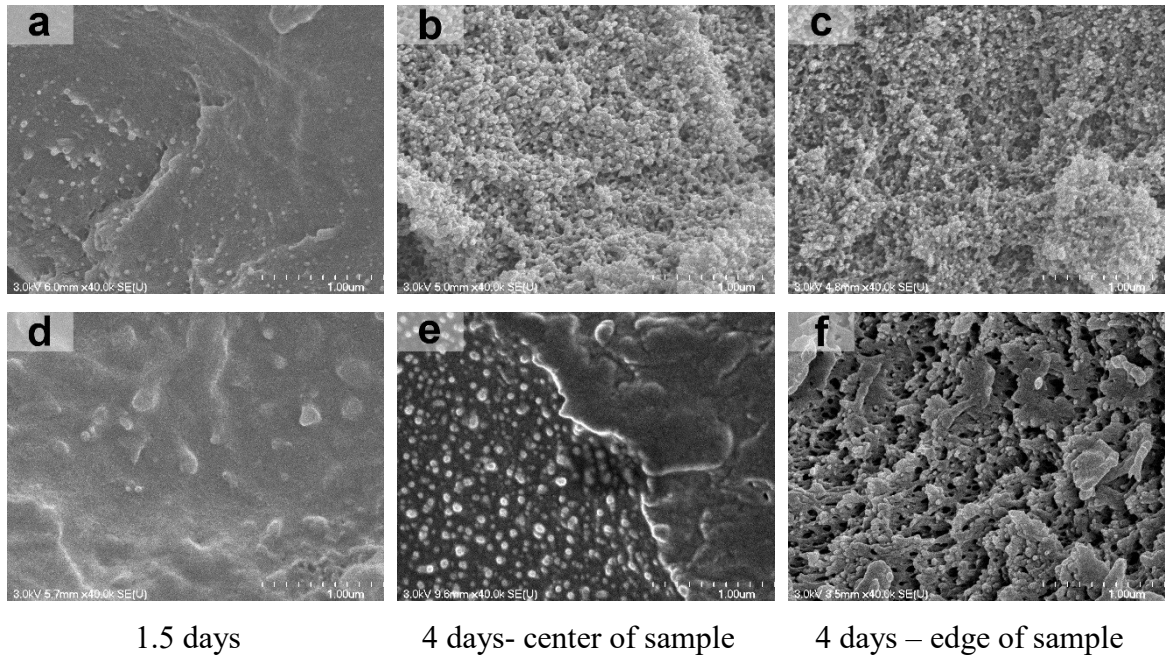


Figure 5.13. SEM micrographs of the bulk of selected samples after hydrolysis in alkaline medium: (a, b, c) 20 wt% PMMA blend; and (d, e, f) 50 wt% PMMA blend.

## Discussion on Erosion Mechanism

The mechanism of erosion can be discussed in light of the different results presented above. It is useful to group the observations for three class of materials: pure PLA, low PMMA concentration blends (5-20%) and high PMMA content blends (30-50%). The results in the neutral media will first be examined. In this medium, the hydrolytic degradation of all materials mainly took place in two steps. In the first step, a rapid drop in PLA molecular weight occurred indicative of a quick water diffusion inside the polymer but the volume of the sample remained constant with no weight loss. In the second step, weight loss and porosity occurred simultaneously indicating that the water-soluble oligomers were diffusing out from the sample and confirming that bulk erosion was taking place. For pure PLA, this eventually led to fragmentation of the samples. For the blends, however, as weight loss occurred, the bulk of the sample became more concentrated in PMMA leaving behind a self-sustaining porous structure. For low PMMA content blends, this structure allowed the sample to retain its integrity even though the sample shrunk in the process. For high PMMA blends, by contrast, the volume of the samples remained constant and the porous nature of the remaining material was clearly established both from the indirect porosity measurements and from the direct observation by SEM.

The erosion mechanism in the alkaline medium was quite different. In this case, surface erosion was able to start as soon as the samples were placed in the aqueous medium as shown by the rapid weight loss and surface observations. Porosity however still developed indicating that some bulk erosion also occurred simultaneously. Surface erosion only affected the PLA component and therefore led to a PMMA porous structure up to a “*surface erosion boundary*” where high molecular weight PLA was being attacked by the aggressive alkaline media. This boundary advanced inward as time passed on. In the meantime, bulk erosion proceeded by its 2-step process in the volume within the surface erosion boundary. For pure PLA, fragmentation of the sample was very quick and thus surface erosion was the predominant mechanism since the fragments offer a large surface to volume ratio. For low PMMA content, the surface erosion was the major mechanism, but the samples retained their integrity and PMMA present on the surface reduced the surface erosion rate. For the high PMMA content blends, the surface erosion was sufficiently slowed down so that the bulk erosion had sufficient time to create internal porosity. This lead to two types of

morphology in the center and on the edge of the samples due to the different PLA erosion mechanism.

### **5.1.5 Conclusions**

In this work, the hydrolytic stability of PLA and PLA/PMMA blends prepared in a wide range of composition using a twin-screw extrusion process were studied in a neutral and an alkaline media at 80°C. In terms of crystalline content, all samples crystallize rapidly in these conditions and therefore initial crystallinity of the sample is clearly not a significant factor with regards to hydrolysis rate. The melting point and melting enthalpy of the PLA phase decreases slightly over time due to changes in its molecular weight. The presence of PMMA in the blends can greatly improve their structural integrity during hydrolysis, even after considerable weight loss. Surprisingly, the use of as little as 5wt% of PMMA can delay dramatically the sample fragmentation. In fact, in the alkaline media, even though the loss of PLA lead to an overall sample size reduction, the 5% PMMA blends did not even fragment. The presence of PMMA, however, does not prevent water diffusion into the bulk of the sample and therefore does not play a significant role on the kinetics of hydrolysis occurring through a bulk erosion mechanism. This translates in relatively similar reduction in PLA molecular weight regardless of the PMMA concentration. Thus, in the neutral media where the bulk erosion mechanism is predominant, reduction in weight loss and porosity fraction are mainly a volumetric effect due to the presence of PMMA rather than to a change in hydrolysis rate of PLA. By contrast, in the alkaline medium where surface erosion is predominant, the presence of PMMA reduces the available surface for erosion rate and thus reduces the erosion of PLA. The selective removal of PLA can lead to porous PMMA structures characterized by seemingly interconnected and very fine pores.

### **5.1.6 Acknowledgments**

The authors wish to thank M. Miguel Almasy for his assistance in the hydrolysis experiments and M. Thomas Mazerolles for his valuable help in taking the photos of samples right after hydrolysis.





## CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les travaux réalisés ont permis de comprendre l'effet de la température et de l'acidité du milieu aqueux sur la dynamique d'hydrolyse et les mécanismes d'érosion du PLA semi-cristallin, du PLA amorphe et des mélanges PLA/PMMA. La première conclusion importante est que l'hydrolyse du PLA en milieu neutre se produit principalement par un mécanisme d'érosion massique (*bulk erosion mechanics*) en deux étapes. La première étape est caractérisée par une réduction rapide de la masse molaire sans perte de masse, tandis que la deuxième étape est caractérisée par une perte de masse progressive et une réduction moins rapide de la masse molaire. Chaque étape peut être décrite avec succès par un modèle cinétique exponentiel à deux paramètres ( $M_{n0}$  et  $k$ ) de la masse molaire moyenne en nombre en fonction du temps. Comme attendu, la température a accéléré la vitesse de l'hydrolyse. Cela a été mis en évidence par l'augmentation de la perte de masse en fonction du temps et par l'augmentation des constantes cinétiques pour chaque étape du mécanisme d'hydrolyse. En effet, indépendamment du type de PLA, une augmentation de 10°C dans la température d'hydrolyse a presque doublé la constante cinétique de chaque étape de l'hydrolyse. La cristallinité initiale du PLA cristallisable n'a aucun effet significatif sur la perte de masse ou sur la réduction de la masse molaire durant l'hydrolyse. Il s'agit ici d'une conclusion originale du travail, puisque la revue de la littérature montrait que dans les expériences à  $T < T_g$ , la cristallinité initiale du PLA (c'est-à-dire avant l'hydrolyse) ralentissait la réaction d'hydrolyse. On peut conclure, à la vue des observations effectuées en milieux aqueux à  $T > T_g$  que pour des PLA cristallisables, indépendamment de leur état cristallin initial, la cristallisation rapide causée par l'hydrolyse vient minimiser l'effet de l'état cristallin initial de l'échantillon. Concernant le grade de PLA dit amorphe (car il n'a pas la capacité de cristalliser dans des conditions de mise en forme normale), une observation importante est qu'indépendamment du milieu d'attaque (soit acide, alcalin ou neutre), le PLA amorphe a montré la capacité de cristalliser rapidement à l'intérieur des premières 24 heures d'hydrolyse, ce qui était inattendu. Le taux de cristallinité atteint était toutefois inférieur ce qui le rend tout de même plus sensible à l'hydrolyse que le PLA cristallisable.

La deuxième partie du travail concernait l'amélioration de la stabilité hydrolytique du PLA par l'ajout de PMMA. Une première conclusion est que même si tous les matériaux étaient

amorphes au départ, le PLA a cristallisé rapidement lorsqu'il a commencé à s'hydrolyser. D'autre part, nos observations ont permis de conclure que la vitesse de cristallisation du PLA ne dépend pas de la teneur en PMMA. Ainsi, la température et l'enthalpie de fusion du PLA ont diminué en fonction du temps d'hydrolyse dû principalement à la réduction de la masse molaire du PLA. Une autre conclusion très importante est que le PMMA peut améliorer de façon substantielle l'intégrité structurelle du mélange durant l'hydrolyse. L'usage de seulement 5% massique du PMMA a permis de retarder dramatiquement la fragmentation du mélange en milieu neutre. En milieu alcalin, une teneur massique du 5% de PMMA a été suffisante pour empêcher la fragmentation du mélange même après l'hydrolyse totale du PLA présent. Par contre, la présence du PMMA n'a pas empêché la diffusion de l'eau dans la matrice polymérique et par conséquent ne joue aucun rôle sur la cinétique de l'hydrolyse lorsque l'érosion massique est le mécanisme d'érosion prédominant. En milieu alcalin par contre, comme l'érosion surfacique est le mécanisme prédominant, la présence du PMMA permet de ralentir significativement l'érosion probablement en réduisant la surface accessible aux milieux d'hydrolyse. Un résultat inattendu de ce travail est que l'enlèvement sélectif du PLA génère des structures poreuses extrêmement fines dans le PMMA. En effet, le mécanisme de séparation de phase du PLA et du PMMA en cours d'hydrolyse mène à des échelles de ségrégation nanométriques qui permettent de créer des pores significativement plus fins que ceux obtenus par moussage ou par l'usage de porogènes (i.e. substances facilement solubles pour générer des porosités ouvertes). Cette découverte pourrait possiblement être exploitée pour des applications nécessitant des structures poreuses ouvertes tels des membranes et des filtres.

Comme suite au présent travail, les recommandations de travaux futurs sont les suivantes :

1. Utiliser les connaissances développées dans le présent travail pour développer des matériaux poreux à l'échelle nanométrique et évaluer leur potentiel d'application. Cette étude pourrait évaluer systématiquement le rôle de l'agressivité du milieu, de la teneur en PMMA et de la pureté énantiomérique du PLA sur le développement de la porosité afin d'optimiser la taille de pores et leur connectivité.
2. Le PLA et le PMMA sont des matériaux miscibles dans certaines conditions. Il serait intéressant d'étudier l'effet d'un deuxième composant non miscible sur les mécanismes d'érosion et la cinétique de l'hydrolyse du PLA. Un candidat intéressant

comme second polymère serait le polyéthylène téréphtalate (PET) puisque celui-ci est utilisé dans des applications similaires à celles du PLA et aurait une compatibilité interfaciale avec celui-ci.

3. Une suite logique à ce projet serait d'étendre l'étude aux mécanismes de dégradation enzymatique et de biodégradation, en particulier pour le mélange PLA/PMMA. Ceci pourrait impliquer de travailler à des températures inférieures à la transition vitreuse du matériau.



# ANNEXE 1. INFORMATION SUPPLÉMENTAIRE

## POUR LE CHAPITRE 4

### A.1.1 Molecular weight distribution evolution

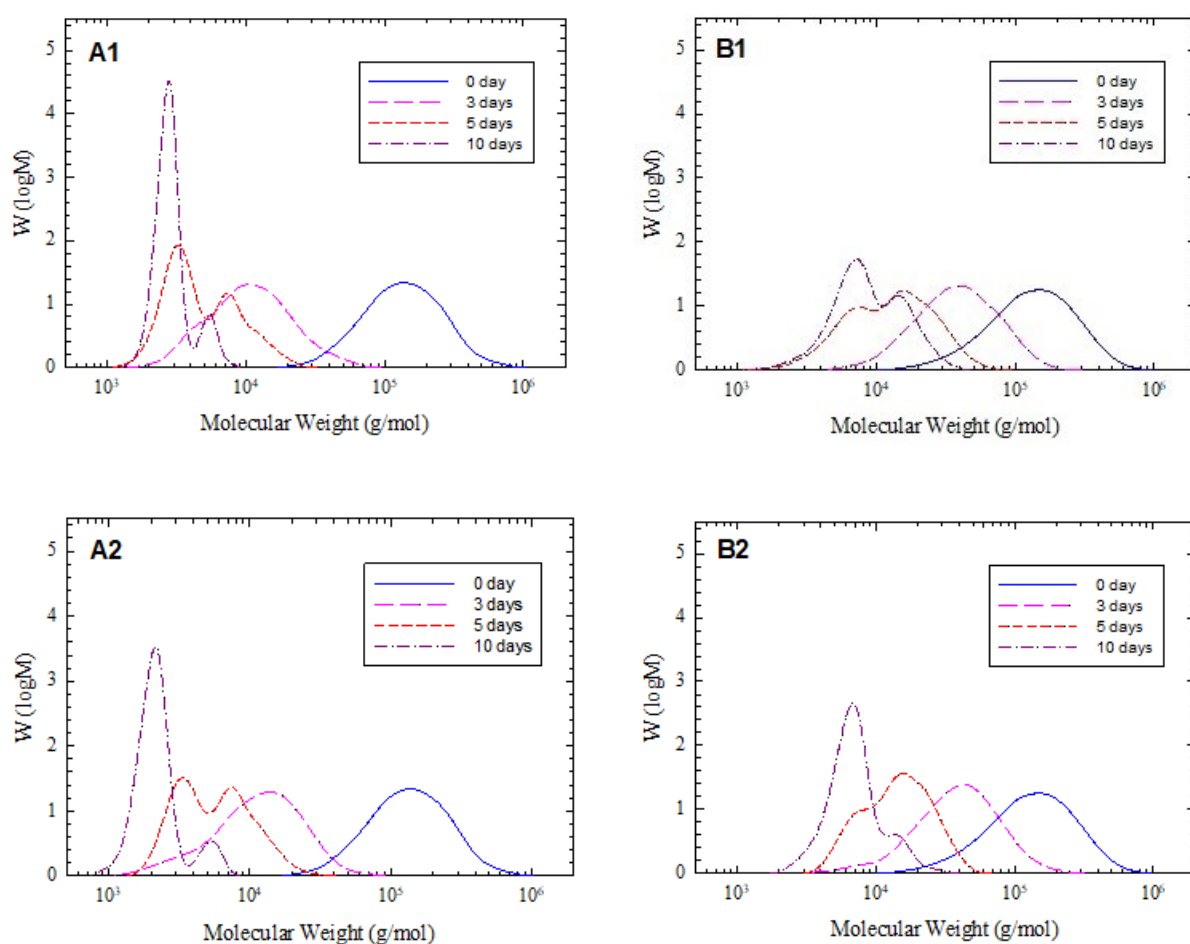


Figure A.1. Molecular weight distribution of PLA hydrolysed at 70°C in: (1) pH = 1 and (2) pH = 9. (Column A: aPLA; column B: cPLA)

### A.1.2 Hydrolysis in an alkaline media

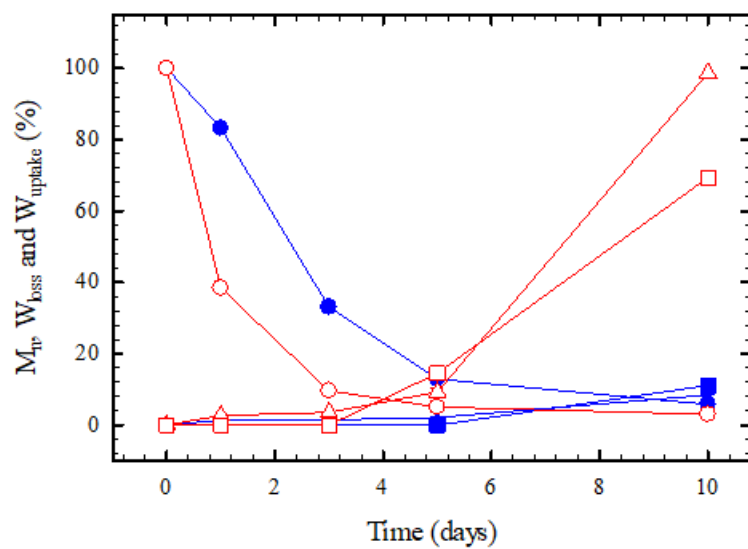


Figure A.2. Number average molecular weight ( $\bullet M_n$ ), weight loss ( $\blacksquare W_{loss}$ ) and water uptake ( $\blacktriangle W_{uptake}$ ) during PLA hydrolysis at 70°C at pH = 9. (red and unfilled symbol: aPLA; blue and filled symbol: cPLA)

### A.1.3 Thermal properties evolution

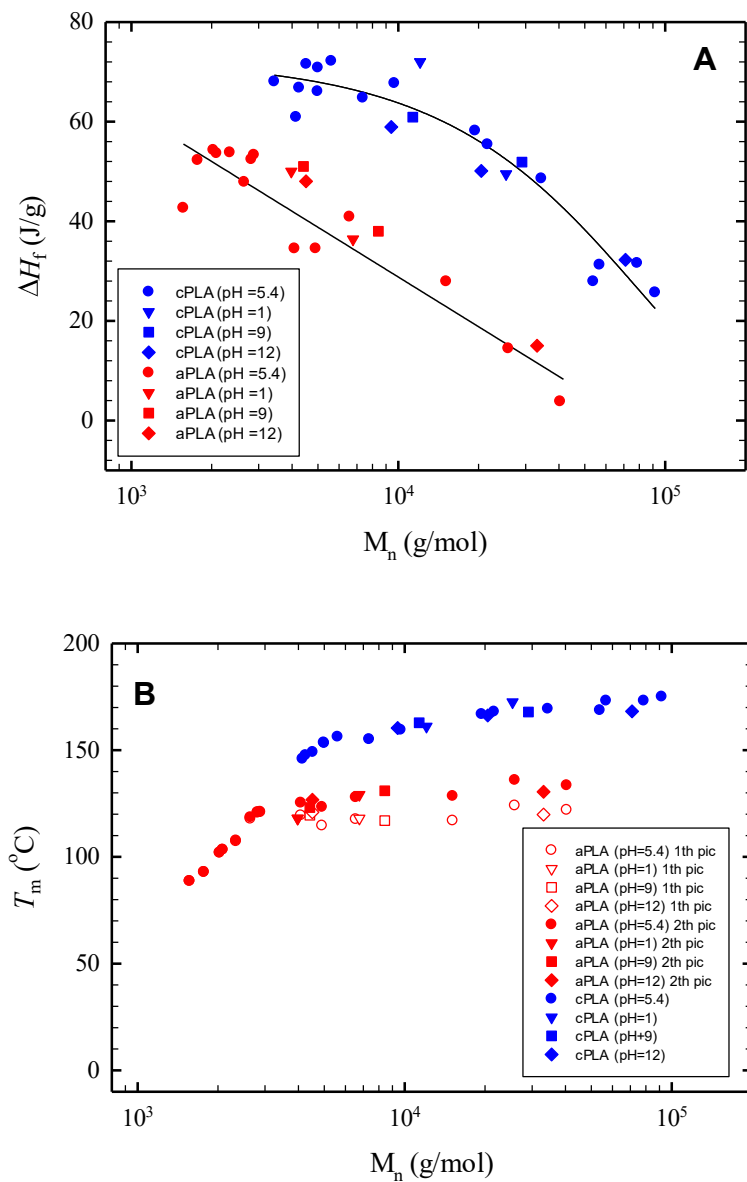


Figure A.3. Enthalpy of fusion (A) and melting point (B) as a function of molecular weight ( $M_n$ ) at 70°C in all media.



#### A.1.4 Kinetic analysis

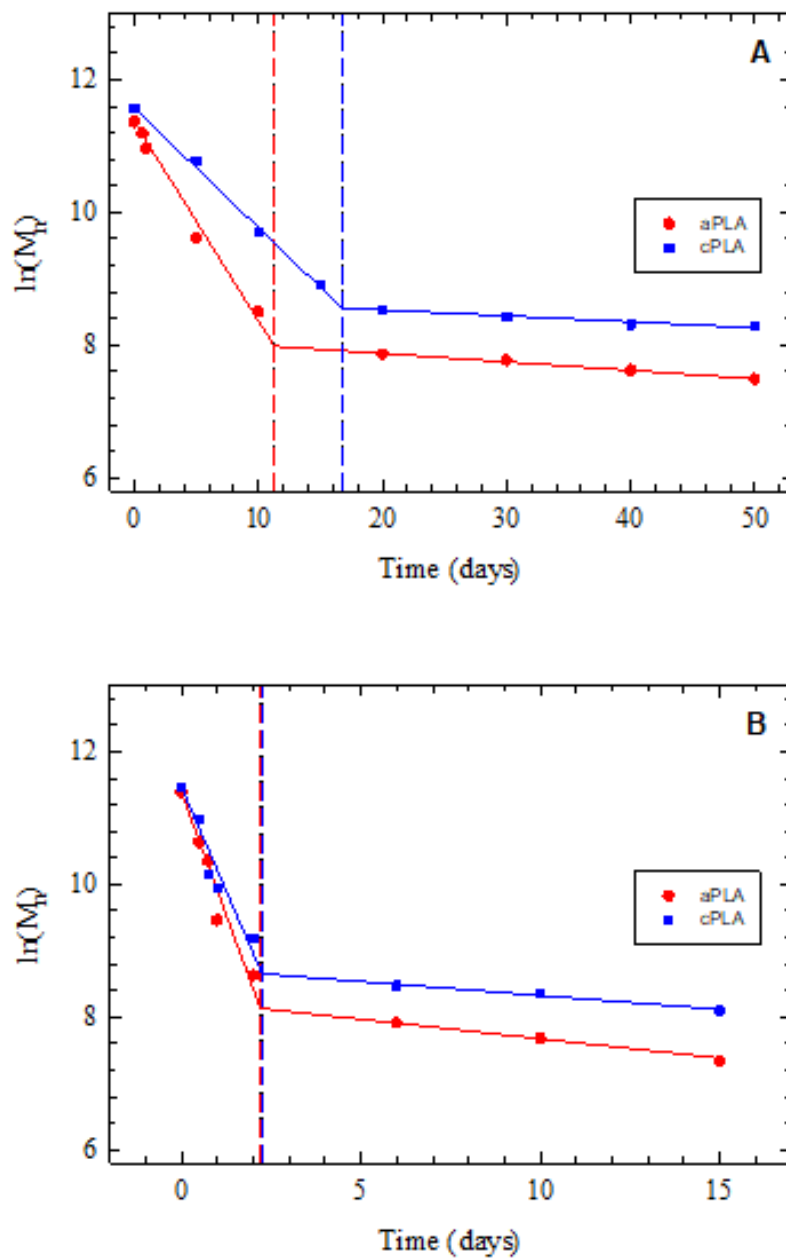


Figure A.4. Molecular weight ( $M_n$ ) data vs PLA hydrolysis time at A) 60°C and B) 80°C in neutral media (red circle: aPLA; blue square: cPLA).

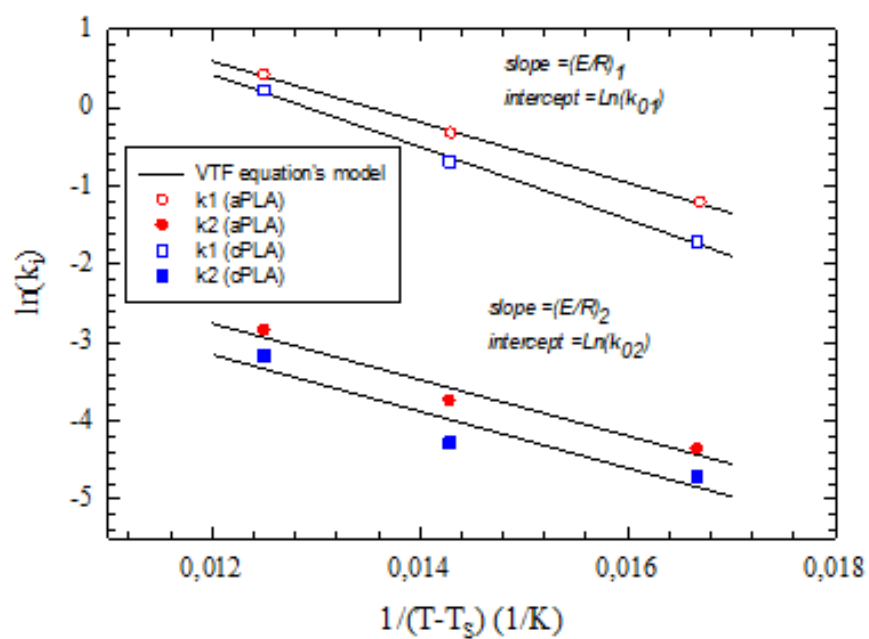


Figure A.5. Kinetic constants ( $k_1$  and  $k_2$ ) vs  $1/(T-T_s)$  for aPLA and cPLA. Linear relationships indicated that hydrolysis of PLA obeyed the *Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF) equation.

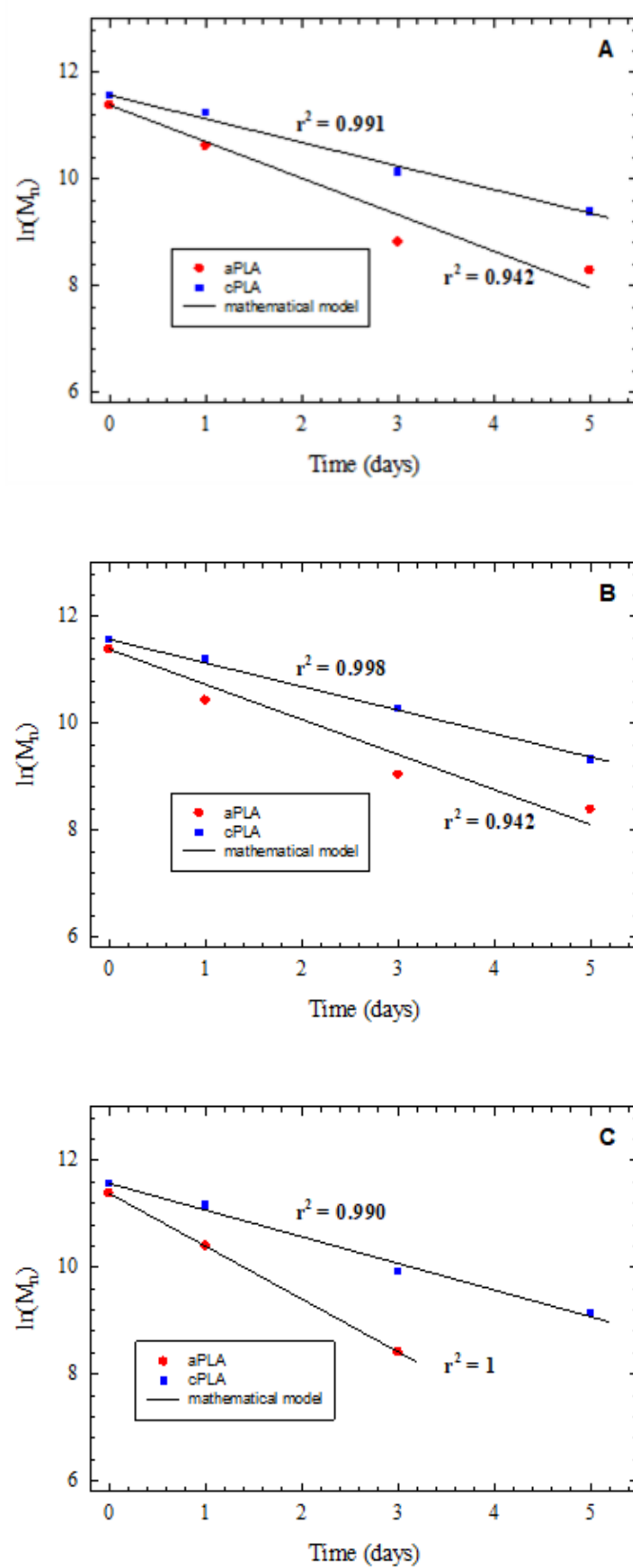


Figure A.6. Molecular weight ( $M_n$ ) data vs PLA hydrolysis time at 70°C for: A) pH = 1, B) pH = 9 and C) pH = 12.

# RÉFÉRENCES

1. R.P. Pawar, S.U. Tekale, S.U. Shisodia, J.T. Totre, and A.J. Domb: "Biomedical applications of poly(lactic acid)." *Recent Pat. Regen. Med.* vol. 4, no. 1, pp. 40–51, 2014.
2. K. Ginjupalli, G.V. Shavi, R.K. Averineni, M. Bhat, N. Udupa, and U. Nagaraja: "Poly( $\alpha$ -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 144, pp. 520–535, 2017.
3. R. Auras, B. Harte, and S. Selke: "An overview of polylactides as packaging materials." *Macromol. Biosci.* vol. 4, no. 9, pp. 835–864, 2004.
4. R. Auras, L.-T. Lim, S.E.M. Selke, and H. Tsuji: "Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications." *PolyLactic Acid Synth. Struct. Prop. Process. Appl.* no. Generic, 2010.
5. J. Lunt: "Large-scale production, properties and commercial applications of poly lactic acid polymers." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 59, no. 1–3, pp. 145–152, 1998.
6. D. Garlotta: "A literature review of poly(lactic acid)." *J. Polym. Environ.* vol. 9, no. 2, pp. 63–84, 2001.
7. J. Lunt and A.L. Shafer: "Polylactic acid polymers from corn. Applications in the Textile industry." *J. Ind. Text.* vol. 29, no. 3, pp. 191–205, 2000.
8. "NatureWorks | Home," <https://www.natureworkslc.com/>.
9. M. Agarwal, K.W. Koelling, and J.J. Chalmers: "Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment." *Biotechnol. Prog.* vol. 14, no. 3, pp. 517–526, 1998.
10. I. Vroman and L. Tighzert: "Biodegradable Polymers." *Materials.* vol. 2, no. Journal Article, pp. 307–344, 2009.
11. R. Premraj and M. Doble: "Biodegradation of polymers." *Indian J. Biotechnol.* vol. 4, no. 2, pp. 186–193, 2005.
12. A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed: "Biological degradation of plastics: A comprehensive review." *Biotechnol. Adv.* vol. 26, no. 3, pp. 246–265, 2008.
13. H. Tsuji: "Hydrolytic Degradation." *PolyLactic Acid Synth. Struct. Prop. Process. Appl.* no. Generic, pp. 345–381, 2010.
14. X. Zhang, U.P. Wyss, D. Pichora, and M.F.A. Goosen: "An investigation of poly(lactic acid) degradation." *J. Bioact. Compat. Polym.* vol. 9, no. 1, pp. 80–100, 1994.
15. I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, and M. Vert: "Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size dependence." *Biomaterials.* vol. 16, no. 4, pp. 305–311, 1995.
16. G. Schliecker, C. Schmidt, S. Fuchs, R. Wombacher, and T. Kissel: "Hydrolytic degradation of poly(lactide-co-glycolide) films: effect of oligomers on degradation rate and crystallinity." *Spec. Issue Profr. Hans E Junginger Occas. His 60th Birthd.* vol. 266, no. 1–2, pp. 39–49, 2003.
17. S.P. Lyu, J. Schley, B. Loy, D. Lind, C. Hobot, R. Sparer, and D. Untereker: "Kinetics and time-temperature equivalence of polymer degradation." *Biomacromolecules.* vol. 8, no. 7, pp. 2301–2310, 2007.
18. C.G. Pitt: "Non-microbial degradation of polyesters: Mechanisms and modifications." *Spec. Publ. - R. Soc. Chem.* vol. 109, no. Journal Article, pp. 7–9, 1992.
19. A. Höglund, M. Hakkarainen, U. Edlund, and A.-C. Albertsson: "Surface modification changes the degradation process and degradation product pattern of polylactide." *Langmuir.* vol. 26, no. 1, pp. 378–383, 2010.

20. D. Notta-Cuvier, J. Odent, R. Delille, M. Murariu, F. Lauro, J.M. Raquez, B. Bennani, and P. Dubois: "Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties." *Polym. Test.* vol. 36, pp. 1–9, 2014.
21. A. Bouzouita, C. Samuel, D. Notta-Cuvier, J. Odent, F. Lauro, P. Dubois, and J.-M. Raquez: "Design of highly tough poly(l -lactide)-based ternary blends for automotive applications." *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 133, no. 19, 2016.
22. M. Mihai: "Advanced bioblends and biocomposites based on engineering thermoplastics for automotive parts." Presented at the Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings (2015).
23. A.M. Harris and E.C. Lee: "Durability of polylactide-based polymer blends for injection-molded applications." *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 128, no. 3, pp. 2136–2144, 2013.
24. M. Murariu and P. Dubois: "PLA composites: From production to properties." *Adv. Drug Deliv. Rev.* vol. 107, pp. 17–46, 2016.
25. P.P. Singh and Ambika: "Biopolymers: Recent trends and their applications." *Biopolymers: Structure, Performance and Applications.* pp. 271–286 (2017).
26. A.C. Durbaca, R. Iatan, I. Durbaca, A. Dinita, and M. Vasilescu: "Experimental research on the triangular lattice type polymer based composites structures for sandwich panels construction." *Mater. Plast.* vol. 54, no. 4, pp. 639–644, 2017.
27. H. Dahy: "Efficient Fabrication of Sustainable Building Products from Annually Generated Non-wood Cellulosic Fibres and Bioplastics with Improved Flammability Resistance," (2017).
28. J.L. Eguiburu, J.J. Iruin, M.J. Fernandez-Berridi, and J. San Román: "Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate): A miscibility study." *Polymer.* vol. 39, no. 26, pp. 6891–6897, 1998.
29. J. Anakabe, A.M. Zaldúa Huici, A. Eceiza, and A. Arbelaiz: "Melt blending of polylactide and poly(methyl methacrylate): Thermal and mechanical properties and phase morphology characterization." *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 132, no. 42, 2015.
30. K.-P. Le, R. Lehman, J. Remmert, K. Vanness, P.M.L. Ward, and J.D. Idol: "Multiphase blends from poly(L-lactide) and poly(methyl methacrylate)." *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* vol. 17, no. 1, pp. 121–137, 2006.
31. C. Samuel, J.-M. Raquez, and P. Dubois: "PLLA/PMMA blends: A shear-induced miscibility with tunable morphologies and properties?" *Polym. U. K.* vol. 54, no. 15, pp. 3931–3939, 2013.
32. B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn: "Poly(lactic acid) fiber: An overview." *Prog. Polym. Sci. Oxf.* vol. 32, no. 4, pp. 455–482, 2007.
33. N. Narayanan, P.K. Roychoudhury, and A. Srivastava: "L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization." *Electron. J. Biotechnol.* vol. 7, no. 2, 2004.
34. K. Madhavan Nampoothiri, N.R. Nair, and R.P. John: "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research." *Bioresour. Technol.* vol. 101, no. 22, pp. 8493–8501, 2010.
35. C. PENU and M. HELOU: "Acide polylactique (PLA)," <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/acide-polylactique-pla-am3317/>.
36. D.L. Kaplan: "Biopolymers from Renewable Resources." *Springer-Verlag*, Berlin - Germany , 1998.

37. A. Södergård and M. Stolt: "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition." *Prog. Polym. Sci. Oxf.* vol. 27, no. 6, pp. 1123–1163, 2002.
38. J. Pretula, S. Slomkowski, and S. Penczek: "Polylactides—Methods of synthesis and characterization." *Adv. Drug Deliv. Rev.* vol. 107, pp. 3–16, 2016.
39. R.E. Drumright, P.R. Gruber, and D.E. Henton: "Polylactic Acid Technology." *Adv. Mater.* vol. 12, no. 23, pp. 1841–1846, 2000.
40. E.W. Fischer, H.J. Sterzel, and G. Wegner: "Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions." *Kolloid-Z. Z. Für Polym.* vol. 251, no. 11, pp. 980–990, 1973.
41. T. Maharana, B. Mohanty, and Y.S. Negi: "Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability." *Prog. Polym. Sci. Oxf.* vol. 34, no. 1, pp. 99–124, 2009.
42. M.H. Hartmann: "High molecular weight polylactic acid polymers." *Biopolym. Renew. Resour.* no. Journal Article, pp. 367–411, 1998.
43. K. Jamshidi, S.-H. Hyon, and Y. Ikada: "Thermal characterization of polylactides." *Polymer.* vol. 29, no. 12, pp. 2229–2234, 1988.
44. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S.-H. Hyon: "Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides)." *Macromolecules.* vol. 20, no. 4, pp. 904–906, 1987.
45. H. Tsuji and Y. Ikada: "Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. 6. Binary blends from copolymers." *Macromolecules.* vol. 25, no. 21, pp. 5719–5723, 1992.
46. H. Tsuji and Y. Ikada: "Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. 9. Stereocomplexation from the melt." *Macromolecules.* vol. 26, no. 25, pp. 6918–6926, 1993.
47. H. Tsuji: "Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications." *Macromol. Biosci.* vol. 5, no. 7, pp. 569–597, 2005.
48. H. Tsuji and Y. Ikada: "Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt." *Polymer.* vol. 37, no. 4, pp. 595–602, 1996.
49. G.L. Loomis, J.R. Murdoch, and K.H. Gardner: "Polylactide stereocomplexes." American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry. pp. 55 (1990).
50. H. Tsuji, F. Horii, M. Nakagawa, Y. Ikada, H. Odani, and R. Kitamaru: "Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. 7. Phase structure of the stereocomplex crystallized from a dilute acetonitrile solution as studied by high-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy." *Macromolecules.* vol. 25, no. 16, pp. 4114–4118, 1992.
51. H. Tsuji: "Polylactides." In: Doi, Y., Steinbuchel, A. (ed.) *Biopolymers: Polyesters III applications and commercial products - volume 4.* pp. 129–177. Wiley-VCH (2002).
52. S. Li and S. McCarthy: "Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide)." *Biomaterials.* vol. 20, no. 1, pp. 35–44, 1999.
53. S.M. Li, H. Garreau, and M. Vert: "Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-( $\alpha$ -hydroxy acids) in aqueous media - Part 1: Poly(DL-lactic acid)." *J. Mater. Sci. Mater. Med.* vol. 1, no. 3, pp. 123–130, 1990.
54. A. Göpferich: "Mechanisms of polymer degradation and erosion." In: Williams, D.F. (ed.) *The Biomaterials: Silver Jubilee Compendium.* pp. 117–128. Elsevier Science, Oxford (2006).
55. F.V. Burkensroda, L. Schedl, and A. Göpferich: "Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion." *Biomaterials.* vol. 23, no. 21, pp. 4221–4231, 2002.

56. H. Tsuji and K. Nakahara: "Poly(L-lactide). IX. Hydrolysis in acid media." *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 86, no. 1, pp. 186–194, 2002.
57. H. Tsuji and Y. Ikada: "Properties and morphology of poly(L-lactide). II. Hydrolysis in alkaline solution." *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* vol. 36, no. 1, pp. 59–66, 1998.
58. C. Braud: "Capillary Electrophoresis to Analyze Water-Soluble Oligo(hydroxyacids) Issued from Degraded or Biodegraded Aliphatic Polyesters1." *J. Environ. Polym. Degrad.* vol. 4, no. 3, pp. 135–148, 1996.
59. G. Schliecker, C. Schmidt, S. Fuchs, and T. Kissel: "Characterization of a homologous series of D,L-lactic acid oligomers; a mechanistic study on the degradation kinetics in vitro." *Biomaterials.* vol. 24, no. 21, pp. 3835–3844, 2003.
60. G. Schliecker, C. Schmidt, S. Fuchs, R. Wombacher, and T. Kissel: "Hydrolytic degradation of poly(lactide-co-glycolide) films: Effect of oligomers on degradation rate and crystallinity." *Int. J. Pharm.* vol. 266, no. 1–2, pp. 39–49, 2003.
61. N.A. Weir, F.J. Buchanan, J.F. Orr, D.F. Farrar, and G.R. Dickson: "Degradation of poly-L-lactide. Part 2: Increased temperature accelerated degradation." *Proc. Inst. Mech. Eng. [H].* vol. 218, no. 5, pp. 321–330, 2004.
62. H. Tsuji, K. Nakahara, and K. Ikarashi: "Poly(L-lactide), 8 high-temperature hydrolysis of poly(L-lactide) films with different crystallinities and crystalline thicknesses in phosphate-buffered solution." *Macromol. Mater. Eng.* vol. 286, no. 7, pp. 398–406, 2001.
63. D. Farrar: "Modelling of the degradation process for bioresorbable polymers." *Degrad. Rate Bioresorbable Mater. Predict. Eval.* no. Generic, pp. 183–206, 2008.
64. X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, and L. Kurniawan: "Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 93, no. 10, pp. 1964–1970, 2008.
65. K. Leja and G. Lewandowicz: "Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A review." *Pol. J. Environ. Stud.* vol. 19, no. 2, pp. 255–266, 2010.
66. N.A. Weir, F.J. Buchanan, J.F. Orr, and G.R. Dickson: "Degradation of poly-L-lactide. Part 1: In vitro and in vivo physiological temperature degradation." *Proc. Inst. Mech. Eng. [H].* vol. 218, no. 5, pp. 307–319, 2004.
67. Y. Wang, J. Pan, X. Han, C. Sinka, and L. Ding: "A phenomenological model for the degradation of biodegradable polymers." *Biomaterials.* vol. 29, no. 23, pp. 3393–3401, 2008.
68. H. Tsuji, A. Mizuno, and Y. Ikada: "Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution." *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 77, no. 7, pp. 1452–1464, 2000.
69. X. Han and J. Pan: "A model for simultaneous crystallisation and biodegradation of biodegradable polymers." *Biomaterials.* vol. 30, no. 3, pp. 423–430, 2009.
70. P. Hiemenz and T. Lodge: "Polymers Chemistry." *CRC Press, Taylor & Francis Group*, Boca Raton, FL, USA, 2007.
71. C.A. Angell: "Why  $C_1 = 16-17$  in the WLF equation is physical—and the fragility of polymers." *Polymer.* vol. 38, no. 26, pp. 6261–6266, 1997.
72. J.H. Gibbs and E.A. DiMarzio: "Nature of the glass transition and the glassy state." *J. Chem. Phys.* vol. 28, no. 3, pp. 373–383, 1958.
73. X. Han, J. Pan, F. Buchanan, N. Weir, and D. Farrar: "Analysis of degradation data of poly(l-lactide-co-l,d-lactide) and poly(l-lactide) obtained at elevated and physiological temperatures using mathematical models." *Acta Biomater.* vol. 6, no. 10, pp. 3882–3889, 2010.

74. X.-H. Zong, Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, B. Chu, J.J. Zhou, D.D. Jamiolkowski, E. Muse, and E. Dormier: "Structure and morphology changes in absorbable poly(glycolide) and poly(glycolide-co-lactide) during in vitro degradation." *Macromolecules*. vol. 32, no. 24, pp. 8107–8114, 1999.
75. J.H. Jung, M. Ree, and H. Kim: "Acid- and base-catalyzed hydrolyses of aliphatic polycarbonates and polyesters." *Catal. Today*. vol. 115, no. 1–4, pp. 283–287, 2006.
76. Z. Maarten van der: "Analytical Methods for Monitoring Biodegradation Processes of Environmentally Degradable Polymers." In: Lendlein, A. and Sisson, A. (eds.) *Handbook of Biodegradable Polymers*. pp. 263–281. *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Germany (2011).
77. G. Gorrasi and R. Pantani: "Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 98, no. 5, pp. 1006–1014, 2013.
78. H. Tsuji and Y. Ikada: "Properties and morphology of poly(L-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphate-buffered solution." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 67, no. 1, pp. 179–189, 2000.
79. T.D. Farahani, A.A. Entezami, H. Mobedi, and M. Abtahi: "Degradation of poly(D,L-lactide-co-glycolide) 50:50 implant in aqueous medium." *Iran. Polym. J. Engl. Ed.* vol. 14, no. 8, pp. 753–763, 2005.
80. T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. Selke, M. Ngouajio, and R.T. Fernandez: "Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 95, no. 12, pp. 2641–2647, 2010.
81. R.T. MacDonald, S.P. McCarthy, and R.A. Gross: "Enzymatic degradability of poly(lactide): Effects of chain stereochemistry and material crystallinity." *Macromolecules*. vol. 29, no. 23, pp. 7356–7361, 1996.
82. M.S. Reeve, S.P. McCarthy, M.J. Downey, and R.A. Gross: "Polylactide stereochemistry: Effect on enzymatic degradability." *Macromolecules*. vol. 27, no. 3, pp. 825–831, 1994.
83. S. Li, A. Girard, H. Garreau, and M. Vert: "Enzymatic degradation of polylactide stereocopolymers with predominant D-lactyl contents." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 71, no. 1, pp. 61–67, 2000.
84. L. Mascia: "Polymers in Industry from A to Z: A Concise Encyclopedia." *Wiley*, 2012.
85. U. Ali, K.J.B.A. Karim, and N.A. Buang: "A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)." *Polym. Rev.* vol. 55, no. 4, pp. 678–705, 2015.
86. B. Jasse, A.K. Oultache, H. Mounach, J.L. Halar, and L. Monnerie: "Influence of tacticity on orientation and relaxation in uniaxially stretched polymethylmethacrylates." *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* vol. 34, no. 12, pp. 2007–2017, 1996.
87. L.R. Denny, R.F. Boyer, and H.-G. Elias: "Dependence of T<sub>g</sub> and T<sub>1/2</sub> on Tacticity of PMMA by Differential Scanning Calorimetry." *J. Macromol. Sci. Part B*. vol. 25, no. 3, pp. 227–265, 1986.
88. A. Gourari, M. Bendaoud, C. Lacabanne, and R.F. Boyer: "INFLUENCE OF TACTICITY ON T<sub>1/2</sub> beta, T<sub>1/2</sub>g, AND T<sub>1/2</sub>L/L IN POLY(METHYL METHACRYLATE)S BY THE METHOD OF THERMALLY STIMULATED CURRENT (TSC)." *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* vol. 23, no. 5, pp. 889–916, 1985.
89. P. Kucharczyk, V. Sedlarik, T. Kitano, M. Machovsky, M. Barak, M. Koutny, P. Stloukal, and P. Saha: "Characterization of partially biodegradable poly(L-lactic



- acid)/Poly(methyl methacrylate) blends as potential biomaterials.” Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment and Biomedicine - Proc. of the 4th WSEAS Int. Conf. on EMESEG’11, 2nd Int. Conf. on WORLD-GEO’11, 5th Int. Conf. on EDEB’11. pp. 341–346 (2011).
90. T. Shirahase, Y. Komatsu, Y. Tominaga, S. Asai, and M. Sumita: “Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly(l-lactide) and poly(methyl methacrylate) blends.” *Polymer*. vol. 47, no. 13, pp. 4839–4844, 2006.
  91. W.R. Zeng, S.F. Li, and W.K. Chow: “Review on chemical reactions of burning poly(methyl methacrylate) PMMA.” *J. Fire Sci.* vol. 20, no. 5, pp. 401–433, 2002.
  92. G. Zhang, J. Zhang, S. Wang, and D. Shen: “Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate).” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* vol. 41, no. 1, pp. 23–30, 2003.
  93. S.-H. Li and E.M. Woo: “Immiscibility-miscibility phase transitions in blends of poly(L-lactide) with poly(methyl methacrylate).” *Polym. Int.* vol. 57, no. 11, pp. 1242–1251, 2008.
  94. M. Canetti, A. Cacciamani, and F. Bertini: “Miscible blends of polylactide and poly(methyl methacrylate): Morphology, structure, and thermal behavior.” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* vol. 52, no. 17, pp. 1168–1177, 2014.
  95. J.-H. Wu, M.C. Kuo, and C.-W. Chen: “Physical properties and crystallization behavior of poly(lactide)/poly(methyl methacrylate)/silica composites.” *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 132, no. 32, 2015.
  96. M. Gordon and J.S. Taylor: “Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers.” *J. Appl. Chem.* vol. 2, no. 9, pp. 493–500, 1952.
  97. S.-H. Li and E.M. Woo: “Effects of chain configuration on UCST behavior in blends of poly(L-lactic acid) with tactic poly(methyl methacrylate)s.” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* vol. 46, no. 21, pp. 2355–2369, 2008.
  98. K.-P. Le, R. Lehman, K. VanNess, and M. Dickinson: “Mechanical Characterization of Poly (L-lactide) and Poly (methyl methacrylate) Blends.” *Submitt. Mater. Sci. Eng. A*. 2006.
  99. F. Signori, M.-B. Coltelli, and S. Bronco: “Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing.” *Polym. Degrad. Stab.* vol. 94, no. 1, pp. 74–82, 2009.
  100. H. Urayama, T. Kanamori, and Y. Kimura: “Properties and biodegradability of polymer blends of poly(L-lactide)s with different optical purity of the lactate units.” *Macromol. Mater. Eng.* vol. 287, no. 2, pp. 116–121, 2002.
  101. E.J. Rodriguez, B. Marcos, and M.A. Huneault: “Hydrolysis of polylactide in aqueous media.” *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 133, no. 44, 2016.
  102. L. Avérous: “Polylactic acid: Synthesis, properties and applications.” *Monomers Polym. Compos. Renew. Resour.* no. Generic, pp. 433–450, 2008.
  103. R. Gautam, A.S. Bassi, and E.K. Yanful: “A review of biodegradation of synthetic plastic and foams.” *Appl. Biochem. Biotechnol.* vol. 141, no. 1, pp. 85–108, 2007.
  104. C.G. Pitt, M.M. Gratzl, and G.L. Kimmel: “Aliphatic polyesters II. The degradation of poly (DL-lactide), poly ( $\epsilon$ -caprolactone), and their copolymers in vivo.” *Biomaterials*. vol. 2, no. 4, pp. 215–220, 1981.
  105. G.L. Siparsky, K.J. Voorhees, and F. Miao: “Hydrolysis of polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) in aqueous acetonitrile solutions: Autocatalysis.” *J. Environ. Polym. Degrad.* vol. 6, no. 1, pp. 31–41, 1998.

106. S. Lyu, R. Sparer, and D. Untereker: "Analytical solutions to mathematical models of the surface and bulk erosion of solid polymers." *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* vol. 43, no. 4, pp. 383–397, 2005.
107. Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, X.-H. Zong, F. Yeh, J.J. Zhou, E. Dormier, and D.D. Jamiolkowski: "Morphological development in absorbable poly(glycolide), poly(glycolide-co-lactide) and poly(glycolide-co-caprolactone) copolymers during isothermal crystallization." *Polymer*. vol. 41, no. 2, pp. 621–628, 2000.
108. S. Li, H. Garreau, and M. Vert: "Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly( $\alpha$ -hydroxy acids) in aqueous media part 3 influence of the morphology of poly(L-lactic acid)." *J. Mater. Sci. Mater. Med.* vol. 1, no. 4, pp. 198–206, 1990.
109. S.A.M. Ali, P.J. Doherty, and D.F. Williams: "Mechanisms of polymer degradation in implantable devices. 2. Poly(DL- lactic acid)." *J. Biomed. Mater. Res.* vol. 27, no. 11, pp. 1409–1418, 1993.
110. A. Höglund, K. Odelius, and A.-C. Albertsson: "Crucial differences in the hydrolytic degradation between industrial polylactide and laboratory-scale poly(L -lactide)." *ACS Appl. Mater. Interfaces*. vol. 4, no. 5, pp. 2788–2793, 2012.
111. S. Saeidlou, M.A. Huneault, H. Li, and C.B. Park: "Poly(lactic acid) crystallization." *Prog. Polym. Sci.* vol. 37, no. 12, pp. 1657–1677, 2012.
112. J.R. Dorgan: "Rheology of Poly(Lactic Acid)." *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. pp. 125–139 (2010).
113. J.R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang: "Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acids)s." *J. Polym. Environ.* vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2000.
114. J.R. Dorgan, J. Janzen, M.P. Clayton, S.B. Hait, and D.M. Knauss: "Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid)." *J. Rheol.* vol. 49, no. 3, pp. 607–619, 2005.
115. J.J. Cooper-White and M.E. Mackay: "Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(/-lactic acid)." *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* vol. 37, no. 15, pp. 1803–1814, 1999.
116. S.M. Li, H. Garreau, and M. Vert: "Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly( $\alpha$ -hydroxy acids) in aqueous media - Part 2 Degradation of lactide-glycolide copolymers: PLA37.5GA25 and PLA75GA25." *J. Mater. Sci. Mater. Med.* vol. 1, no. 3, pp. 131–139, 1990.
117. H. Tsuji: "In vitro hydrolysis of blends from enantiomeric poly(lactide)s. Part 1. Well-stereo-complexed blend and non-blended films." *Polymer*. vol. 41, no. 10, pp. 3621–3630, 2000.
118. H. Tsuji and T. Tsuruno: "Accelerated hydrolytic degradation of Poly(l-lactide)/Poly(d-lactide) stereocomplex up to late stage." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 95, no. 4, pp. 477–484, 2010.
119. N. Reddy, D. Nama, and Y. Yang: "Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 93, no. 1, pp. 233–241, 2008.
120. C. Fu, B. Zhang, C. Ruan, C. Hu, Y. Fu, and Y. Wang: "Improved hydrolytic stability of poly(dl-lactide) with epoxidized soybean oil." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 95, no. 4, pp. 485–490, 2010.
121. M. Ma and W. Zhou: "Improving the Hydrolysis Resistance of Poly(lactic acid) Fiber by Hydrophobic Finishing." *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 54, no. 10, pp. 2599–2605, 2015.
122. A.M. Gajria, V. Dave, R.A. Gross, and S.P. McCarthy: "Miscibility and biodegradability of blends of poly (lactic acid) and poly(vinyl acetate)." Presented at the Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings (1995).

123. M. Sheth, R.A. Kumar, V. Davé, R.A. Gross, and S.P. McCarthy: "Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol)." *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 66, no. 8, pp. 1495–1505, 1997.
124. E.W. Fischer, H.J. Sterzel, and G. Wegner: "Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions." *Kolloid-Z. Z. Für Polym.* vol. 251, no. 11, pp. 980–990, 1973.

